ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et **AUDOUIN**, ingénieurs en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours de chimie organ. au Muséum
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, repét. à l'Ec. polytech
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profes. à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur ès sciences; **GAUDIN**, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur ès sciences
JOLY, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIÉ, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des mines
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARCUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoire municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PECHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie; **VINCENT**, professeur à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc

TOME III. — MÉTAUX

6e CAHIER

Zinc, Cadmium, Thallium

Par M. P. SABATIER

Professeur à la Faculté des sciences de Toulouse.

PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES

49, Quai des Augustins, 49

1885

ZINC

PAR

M. Paul SABATIER

Professeur à la Faculté des sciences de Toulouse.

Équivalent.... = Zn = 32,66.
Poids atomique = Zn = 65,32.

HISTORIQUE.

Le zinc n'était pas connu des anciens. Les Grecs et les Romains n'ont jamais fait mention de ce métal, bien qu'ils aient connu le laiton, dont le zinc forme un élément essentiel. Cet alliage a servi à fabriquer de nombreuses médailles au premier et au deuxième siècle de notre ère : on le désignait sous le nom d'*oricalque* (1), et pour l'obtenir les Grecs se servaient d'un minerai de zinc, la calamine, qu'ils nommaient *cadmia*.

Albert le Grand, au treizième siècle, paraît le premier avoir parlé du zinc : mais c'est Paracelse, au commencement du seizième siècle, qui appliqua pour la première fois le mot *zinc* à un métal possédant les caractères distinctifs du zinc actuel.

A cette époque, le zinc n'était pas produit en Europe, mais seulement importé de l'Orient. L'exploitation de ce métal en Chine semble remonter à une époque fort reculée. Les Portugais en apportèrent d'abord de petites quantités; au com-

(1) L'analyse y montre 6 à 20 de zinc pour 100. Voici la composition d'une monnaie grecque impériale de Trajan, frappée en Carie (110 ans après J.-C.) ;

Cuivre	77,6
Zinc	20,8
Étain	0,4
Fer	0,3
	99,0

D'après Göbel, le zinc ne se rencontrerait que dans les alliages d'origine romaine.

mencement du dix-septième siècle, un navire portugais chargé de zinc fut capturé par les Hollandais. Le zinc entra dès lors dans le commerce pour la fabrication du laiton, on le désigna sous le nom de *spiauter*, d'où le mot anglais *spelter*, encore employé dans les ateliers d'Angleterre pour désigner ce métal.

Au dix-huitième siècle, l'Orient fournissait à l'Europe des quantités considérables de zinc; c'est seulement vers le milieu de ce siècle que des tentatives sérieuses furent faites pour extraire ce métal. En 1725, Henckel annonce l'extraction du zinc de la calamine à l'aide du phlogistique par un procédé tenu secret.

En 1742, Van Swab en Dalécarlie essaya d'obtenir ce métal, en distillant avec du charbon de la blende grillée : mais le produit ne parvint pas à couvrir les frais de l'entreprise.

D'autres essais furent faits par Margraaf en 1746. Les travaux de Cronstedt et de Rinmann perfectionnèrent les procédés et firent adopter le mode métallurgique de distillation *per ascensum* qui est encore employé sous le nom de méthode silésienne (voy. *Encyclopédie chimique*, t. V, MÉTALLURGIE DU ZINC).

Les Chinois faisaient usage d'un procédé distinct, la distillation *per descensum*. Au milieu du dix-huitième siècle, un Anglais, qui paraît avoir été le docteur Isaac Lawson, visita la Chine dans l'unique but d'y étudier l'industrie du zinc, et il revint à Bristol fonder une usine ; d'autres usines furent créées à Bristol en 1743 par Champion pour exploiter le procédé chinois, qui fut appelé méthode anglaise.

En 1803, l'abbé Dony découvrit fortuitement le procédé belge ; Mosselmann continua son œuvre et fonda la grande industrie belge du zinc.

La découverte par Sylvester et Hobson, en 1805, de la ductilité du zinc à 150 degrés, permit d'obtenir ce métal laminé, et donna une importance considérable à son industrie, en multipliant ses applications. Aussi la production du zinc a-t-elle progressé dans une énorme proportion : Héron de Villefosse l'évaluait en 1809 à 7750 tonnes ; en 1881, elle était de 260 000 tonnes, dont 30 000 pour l'Amérique du Nord (Von Lensberg, *Dinglers polytechn. Journal*, CCXLVI, p. 346).

ÉTAT NATUREL.

Le zinc a été signalé à l'état natif dans du basalte de Brunswick, près Melbourne (Australie), par Phipson (*Comptes rendus*, 1862, LV, p. 218). Il paraît exister quelquefois au même état dans les sables aurifères.

Le zinc se rencontre d'ailleurs à l'état de combinaison dans un assez grand nombre de minéraux : les principaux sont la *zincite*, oxyde plus ou moins mélangé d'oxyde de manganèse, la *blende* et la *wurtzite*, qui sont deux formes du sulfure, la *smithsonite* et la *zinconite*, qui sont des carbonates, la *calamine* et la *willémite*, silicates plus ou moins purs, la *gahnite*, qui est un aluminate, la *franklinite*, qui est un ferrite de zinc.

Ces substances sont fréquemment associées au sulfure de plomb, à la pyrite,

à l'hématite brune. Quelques-unes sont très abondantes et constituent de vrais minerais de zinc.

La *zincite* ou *zinc rouge* forme des gisements très importants dans l'État de New-Jersey (États-Unis). Les minerais les plus abondants sont la calamine et la blende. La *calamine*, dans laquelle on comprend des minéraux fort différents, et qui est le plus souvent formée par le mélange des silicates et carbonates de zinc, forme des amas très importants en Silésie, en Carinthie, en Belgique et en Espagne. La *blende*, qui est encore plus abondante, se rencontre surtout en filons dans les terrains anciens, en amas dans tous les terrains : son emploi comme minerai de zinc, presque nul au commencement du siècle, a pris dans ces dernières années un développement considérable à cause des progrès de la métallurgie. La Silésie, les provinces Rhénanes, la Westphalie, le Hanovre, exploitent beaucoup de blendes. Les riches mines d'Ammeberg en Suède, le pays de Galle, le Cornwall, surtout l'île de Man, la Belgique, en fournissent aussi de grandes quantités; il faut y ajouter les gîtes très importants de Sardaigne, la Lombardie et le Piémont, la province de Murcie (Espagne), la Grèce et l'Algérie. La France est pauvre en minerais de zinc.

D'après M. Dieulafait (*Ann. de chimie et de phys.* [5], XXI, 1880, p. 256), le zinc existe à l'état de diffusion dans presque toutes les roches anciennes, porphyres, granits, gneiss, micaschistes, talcschistes.

Il existe aussi dans l'eau de mer, et d'après le même savant, l'eau de la Méditerranée contient par mètre cube 1,6 à 2 milligrammes de ce métal.

On doit par conséquent s'attendre à trouver du zinc dans certains végétaux ou animaux qui habitent les terrains qui en contiennent.

Forchhammer n'en a pas trouvé, il est vrai, dans les coquilles et dans les coraux, mais il l'a signalé dans deux plantes marines, la *Zostera maritima* et le *Fucus vesiculosus*.

La *Viola calaminaria* (Prusse rhénane) donne, d'après Braun, une cendre chargée de zinc.

La cendre d'une houille de Berwick (Écosse) contient, d'après Richardson une certaine proportion d'oxyde de zinc, associé à quelques autres oxydes.

MM. Lechartier et Bellamy (*Comptes rendus*, LXXXIV) ont trouvé du zinc dans des grains de blé, d'orge, de maïs, de vesce, de haricots ; ils en ont trouvé également des quantités notables dans les œufs de poule, dans la viande de bœuf, dans le foie de veau et même dans le foie humain. La localisation du zinc dans l'organisme de l'homme est une circonstance qu'il ne faut point perdre de vue dans les recherches médico-légales.

(1) La cendre analysée par Richardson contenait pour 100 parties :

2,03 ZnO
1,42 CdO
7,01 TiO^2
1,33 NiO

Le reste était formé par de la silice, du chlore, de l'acide sulfurique, du sesquioxyde de fer, de la potasse et de la soude.

PRÉPARATION DU ZINC.

La métallurgie du zinc sera décrite avec soin au tome V de cet ouvrage (*article de M. Lodin*).

Nous nous bornerons ici à indiquer succinctement et sans entrer dans le détail, le principe des opérations.

Ainsi qu'on l'a vu un peu plus haut, les minerais de zinc sont le *zinc rouge*, oxyde presque pur, le sulfure ou *blende*, et la *calamine*, mélange variable de silicate et carbonate, quelquefois formée par du carbonate pur.

On commence par ramener, autant que possible, tout le minerai à l'état d'oxyde de zinc.

Cette opération est inutile pour le zinc rouge. Pour le carbonate, il suffit d'une calcination pour chasser l'eau et l'acide carbonique ; le silicate perd seulement son eau s'il est hydraté.

La blende, au contraire, doit être soumise à un grillage prolongé, qui élimine la majeure partie du soufre à l'état d'acide sulfureux ; une partie est toujours conservée à l'état de sulfate non complètement décomposé par la chaleur.

L'oxyde obtenu, ou le mélange d'oxyde et de silicate, doit être réduit par le charbon à une température très élevée. A cet effet, le minerai grillé est réduit en poudre fine et mélangé intimement avec du charbon : cette matière, placée dans des tubes disposés dans un four, est portée au rouge blanc vers 1300 degrés. La réduction a lieu, et le zinc volatil à cette température vient se condenser dans des récipients extérieurs de forme variable.

Cette réduction donne lieu à des remarques importantes. Elle exige une température fort élevée, qui doit être maintenue pendant un temps très long, pour que l'opération soit aussi complète que possible. Pourtant, quoi qu'on fasse, il reste toujours environ 10 pour 100 de zinc dans le résidu de la chauffe.

La réaction chimique est assez nettement exprimée par la formule :

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

C'est ce qui résulte de l'examen des gaz qui se dégagent. Les analyses suivantes, publiées par Fischer (*Dinglers Polytechn. Journal*, CCXXXVII, p. 387), se rapportent à la méthode silésienne; le charbon employé pour la réduction est formé de poussier de houilles.

	CO^2	CO	C^2H^4	H	Az
Un peu avant le commencement de la distillation	15,58	38,52	4,17	41,70	traces
Commencement de la distillation	0,48	»	»	»	»
Cours de la distillation	0,11	97,12	trace	1,83	0,41
Fin de l'opération	0,82	98,04	0,0	0,72	trace

La première période correspond à la décomposition de la houille : quand la

distillation a commencé, on voit que les gaz sont à peu près exclusivement formés d'oxyde de carbone.

Les vapeurs de zinc sont mélangées de gaz, et par suite difficiles à condenser. Elles sont d'ailleurs très oxydables ; aussi voit-on toujours sortir des appareils de condensation une flamme bleuâtre très belle, produite par la combustion d'une partie du métal : l'oxyde formé ne pouvant être recueilli que très imparfaitement, il en résulte une perte notable.

Même dans les appareils de condensation, les vapeurs de zinc s'oxydent toujours un peu, et une portion, au lieu de passer à l'état liquide, se condense à leur extrémité en une poussière grise très fine, que l'on nomme *tuthie* ou *gris de zinc*.

Sa proportion atteint quelquefois 10 pour 100 du métal recueilli à l'état liquide.

La composition du gris de zinc est très variable : il contient parfois jusqu'à 95 pour 100 de zinc métallique. Habituellement la quantité d'oxyde y est beaucoup plus grande. Voici l'analyse d'un gris de zinc (Aldendorff, *Ann. de Pogg.* CXXVIII, 466) :

Zinc métallique	39,99
Oxyde de zinc	49,76
Carbonate de zinc	3,29
Cadmium	4,09
Plomb	2,47
Matière insoluble	0,39
	99,99

Cette poudre de zinc est très oxydable, à cause de l'extrême division du métal : aussi possède-t-elle des propriétés réductrices très actives, qui ont généralisé son usage dans l'industrie chimique. La majeure partie est retraitée dans les usines, comme oxyde de zinc.

Le zinc condensé dans les récipients, est en général assez impur ; il contient le plus souvent une assez forte proportion de plomb. Pour s'en débarrasser, on fond le zinc brut, et on le maintient longtemps à une température peu supérieure au point de fusion : une liquation se produit, et le plomb plus lourd s'accumule en majeure partie dans une poche située à la partie inférieure de la sole inclinée du four de fusion (voy. MÉTALLURGIE DU ZINC, *Encyclopédie chimique*, t. V).

COMPOSITION DU ZINC DU COMMERCE.

Le zinc du commerce n'est pas tout à fait pur ; il retient toujours des traces de divers métaux, et on peut y trouver du carbone, du soufre, du plomb, du cadmium, de l'arsenic, du manganèse, du fer, de l'antimoine, de l'étain, du nickel, du cobalt et du cuivre. Le plus souvent, il contient seulement un peu de plomb et quelques traces de fer.

Les zincs les plus purs proviennent du traitement du zinc rouge et de la franklinite, minerais abondants dans l'Amérique du Nord.

Les analyses suivantes donnent la composition de zincs de diverses provenances.

	Silésie.	Pensylvanie.	New-Jersey.	Indes.
	—	—	—	—
Zinc.............	97,471	99,982	99,976	99,33
Plomb............	2,393	»	»	0,43
Cadmium.........	traces	»	»	»
Fer..............	0,136	0,018	0,024	0,24
	100,000	100,000	100,000	100,00

Le *carbone* existe en proportions variables, toujours faibles : d'après Wackenroder, Elliot et Storer, il se trouve à l'état de brindilles, provenant des cornues à réduction, et qui sont englobées dans le métal pendant sa solidification. D'après Green, Berzelius et Schindler, il est uni au zinc en un véritable carbure.

Le zinc contient quelquefois un peu de *soufre*, d'après Elliot et Storer, mais en quantité très petite, inférieure à 0,1 pour 100.

L'*arsenic* accompagne fréquemment le zinc, mais il y est toujours en faible proportion, qui suffit pourtant à proscrire l'usage du zinc du commerce dans les recherches toxicologiques. Schäuffele a cherché à évaluer la quantité d'arsenic contenu dans les zincs de diverses origines : le zinc, attaqué par l'acide sulfurique, fournissait de l'hydrogène impur, qui, traversant un sel d'or, le réduisait en un précipité métallique facile à peser ; il a trouvé ainsi pour 100 de métal essayé :

France..................	0,000426	arsenic.
Silésie..................	0,000097	—
Vieille-Montagne (Belgique).	0,000062	—
Corphalie (Belgique).......	0,0000038	—

Les zincs d'Amérique ne paraissent pas en contenir une quantité appréciable ; cependant Elliot et Storer ont constaté sa présence dans un zinc de New-Jersey. Au contraire, ils n'ont pas trouvé d'arsenic dans le zinc de Belgique. Cette opposition avec les résultats précités de Schäuffele s'expliquerait peut-être par la présence d'antimoine dans le zinc belge, qui en contient effectivement une certaine proportion (1).

Le *cadmium* existe presque toujours à côté du zinc dans ses minerais : aussi le métal en retient-il toujours une quantité variable. Le zinc de Silésie, le plus riche en cadmium, en renferme jusqu'à 1,63 pour 100 (Himly).

L'*indium* se trouve en très petite proportion dans le zinc de Freiberg, environ $\frac{5}{10000}$ (voy. Indium, article spécial de l'*Encyclopédie chimique*).

(1) L. L'Hôte a toujours trouvé de l'arsenic dans les zincs du commerce ; le zinc laminé de la Vieille-Montagne lui a fourni par kilogramme, 36 à 20 milligrammes d'arsenic ; le zinc d'art en saumons, seulement des traces (*Comptes rendus*, XCVIII, 1884, p. 1491).

Le *fer* se rencontre à peu près constamment, en quantité inférieure à 0,25 pour 100.

L'*étain* a été rencontré dans un grand nombre de zincs, en particulier dans du métal de Swansea (Grande-Bretagne) et New-Jersey (Elliot et Storer).

Le *plomb* constitue la plus abondante des impuretés du zinc, bien que sa proportion soit très variable. Les zincs d'Amérique n'en contiennent souvent que des traces, le zinc de Belgique ne renferme pour 100 que 0,3 de plomb (Elliot et Storer); au contraire, le métal de Silésie en contient jusqu'à 2,4 pour 100.

Le *cuivre* est rare dans les zincs du commerce : Elliot et Storer en ont trouvé une seule fois 0,13 pour 100.

Le zinc contient quelquefois de l'*argent*, provenant sans doute de galènes argentifères qui accompagnaient ses minerais. D'après Vou Pufahl, le zinc de Silésie est assez argentifère : la proportion d'argent variait dans les échantillons étudiés de 0,002 à 0,0006 pour 100 de métal; au contraire, le zinc de la Vieille-Montagne, le zinc du Missouri ne renferment pas d'argent.

Quand on dissout le zinc du commerce dans un acide étendu employé en excès, il reste une poudre noire floconneuse, dont on a fait de nombreuses analyses. Sa composition paraît variable avec la qualité du métal dissous.

D'après Wackenroder, le zinc de Silésie laisse 2 pour 100 de résidu noir formé par du sulfure de plomb et par de menus éclats de charbon.

Rodwell trouva 0,5 pour 100 de charbon, associé à du sulfure de plomb, du sous-oxyde de plomb et un peu de fer. Jacquelain, Vogel trouvèrent dans le résidu, du charbon, du fer, du plomb, un peu de soufre : telle paraît être la composition ordinaire de cette matière, qui contient sans doute du zinc, car Barruel a obtenu en la chauffant au rouge avec du charbon, un alliage ainsi composé :

Zinc	58,6
Plomb	34,5
Soufre	5,5
Fer } Manganèse }	1,4
	100,0

PURIFICATION DU ZINC.

Pour purifier le zinc du commerce, il ne suffit pas de le soumettre à la distillation : les métaux volatils, arsenic, antimoine, cadmium, distillent avec lui, et même, d'après Berzelius et Dulong, un peu de plomb est entraîné. Cette circonstance rend assez difficile la préparation du zinc chimiquement pur.

Le plus souvent, pour les usages chimiques du zinc, la pureté absolue du métal n'est pas nécessaire, il suffit qu'il soit complètement débarrassé de soufre, d'arsenic, d'antimoine; c'est ce qui arrive pour la préparation de l'hydrogène, où la présence du plomb n'a aucun inconvénient.

Aussi les chimistes se sont préoccupés de cette purification partielle et ont imaginé plusieurs procédés.

PURIFICATION PARTIELLE DU ZINC.

Le principe du procédé consiste dans l'attaque partielle du métal impur, soit par un oxydant tel que le nitre, soit par un sulfurant, soit par un chlorurant, tel que le chlorhydrate d'ammoniaque : dans ces conditions, le soufre, l'arsenic, l'antimoine, la majeure partie du fer, sont complètement attaqués et éliminés à l'état non métallique.

1° *Procédé par le nitre.* — Le zinc du commerce est d'abord réduit en limaille ou en grenaille fine. On place dans un creuset d'abord du nitre, ensuite un mélange de 4 parties de zinc et 1 partie de nitre ; on recouvre d'une couche de nitre. On chauffe graduellement, jusqu'à ce qu'une vive déflagration se déclare : on retire alors du feu; le soufre, l'arsenic, la majeure partie du fer, l'antimoine, et une partie du zinc ont été oxydés, et se trouvent dans la scorie : le métal qui est réuni au fond du creuset, est purifié et peut servir à préparer l'hydrogène (Meillet, *Journal de pharmacie,* XXVII, 625).

2° *Procédé par le soufre.* — Le soufre attaque difficilement le zinc, même à la température de fusion de ce métal : au contraire, il attaque avec vivacité la plupart des métaux qui lui sont associés. Aussi l'emploi du soufre a-t-il été depuis longtemps proposé pour la purification du zinc. Bonnet et Schwake (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* IX, 184) fondaient le métal impur avec du soufre pur, ou plutôt avec du soufre mélangé de matières grasses.

A. Un procédé semblable a été employé dans ces derniers temps : le zinc brut, et débarrassé par liquation de la majeure partie du plomb, est maintenu fondu au rouge sombre. A l'aide d'un tube de fer, on fait arriver du soufre dans la masse, qu'on agite fortement. La majeure partie des métaux qui souillent le zinc se sépare à l'état de sulfures qui surnagent et qu'on enlève avec une cuiller. Le zinc est ensuite distillé (W. Merton, *Dinglers Polytechnisches Journal,* CCXLV).

B. Le mode opératoire imaginé par Günning, donne des résultats plus sûrs :

On dispose dans un creuset des couches alternantes de grenaille de zinc, et d'un mélange de soufre pilé et de carbonate de soude. On chauffe et on remue la matière fondue, jusqu'à ce qu'un échantillon du métal ne contienne plus d'arsenic.

Le culot de zinc, qui retient du soufre, est refondu avec de la litharge, qui le désulfure complètement. On obtient ainsi un métal plombifère très convenable pour la préparation de l'hydrogène.

3° *Procédé par chloruration.* — Selmi (*Eco industriale,* II, 352) purifie partiellement le zinc, en fondant le métal, puis introduisant dans la masse un

fragment de sel ammoniac : l'arsenic et l'antimoine s'échappent sous forme de chlorures volatils.

L'Hôte élimine l'arsenic et l'antimoine en projetant dans le zinc fondu 1 à 1,5 pour 100 de chlorure de magnésium anhydre (*loc. cit.*).

PRÉPARATION DU ZINC CHIMIQUEMENT PUR.

Pour obtenir le zinc chimiquement pur, on peut se servir de plusieurs procédés :

1° Distillation du zinc partiellement purifié.
2° Réduction d'un sel de zinc pur.
3° Electrolyse d'un sel de zinc pur.

1° *Distillation du zinc partiellement purifié.* — Le zinc purifié comme on l'a vu plus haut, ne contient plus de soufre, d'antimoine, d'arsenic, mais il contient encore du fer, du cadmium, du cuivre, de l'étain, du plomb. La distillation bien conduite débarrasse le zinc de tous ces métaux, sauf du cadmium, qui distille toujours avec lui. Cette opération peut être effectuée de diverses manières.

Wittstein chauffe 2 kilogrammes de zinc dans une cornue de grès de 700 à 800 centimètres cubes : le zinc distille et vient se condenser dans le col de la cornue, d'où on le fait tomber dans un vase plein d'eau, en raclant la couche encore liquide avec un fil de fer recourbé. On obtient ainsi un peu plus de $1^{kg},6$ de zinc, qui contient du cadmium.

Berzelius pense que, dans cette méthode, l'usage du ringard introduit une certaine dose de fer dans le métal distillé ; il recommande la disposition suivante :

On place au milieu d'un fourneau un creuset dont le fond est traversé par un tube de terre vertical, ouvert aux deux bouts, dont la partie supérieure arrive aux deux tiers de la hauteur du creuset, et dont la partie inférieure descend à travers la grille du fourneau et s'ouvre au-dessus d'un vase plein d'eau.

On introduit du zinc, jusqu'à moitié de la hauteur du tube : puis on place le couvercle, et on lute avec le plus grand soin. La température étant portée au rouge vif, le zinc se volatilise, distille par le tube central, et vient se condenser dans l'eau froide.

On sépare les premières portions qui contiennent presque tout le cadmium plus volatil. On sépare aussi les dernières, qui renferment toujours une quantité notable de plomb.

Le zinc ainsi obtenu, qui contient encore du cadmium et un peu de plomb, est distillé une seconde fois de la même manière : le métal recueilli est alors à peu près pur.

2° *Réduction de l'oxyde de zinc pur.* — Le procédé de la distillation ne

parvient jamais à débarrasser complètement le zinc du cadmium et même du plomb (Berzelius, Dulong).

On obtient du zinc chimiquement pur par la réduction de l'oxyde de zinc pur (voiy. plus loin la préparation de l'oxyde de zinc pur).

Pour effectuer cette réduction, on chauffe dans une cornue de porcelaine, jusqu'au rouge blanc, un mélange intime d'oxyde et de charbon de sucre ou de noir de fumée. Le zinc mis en liberté distille, et se condense dans le col de la cornue, d'où on le fait tomber à l'aide d'un tuyau de pipe (Berzelius). Le zinc obtenu est mélangé de charbon entraîné mécaniquement : on le purifie par une seconde distillation, dans une cornue de porcelaine traversée par un courant d'hydrogène pur et sec. L'emploi de l'hydrogène offre plusieurs avantages, il empêche l'oxydation, et facilite le dégagement des vapeurs de zinc (Jacquelain).

3° *Électrolyse d'un sel de zinc.* — On prépare facilement du zinc très pur en décomposant par la pile une solution ammoniacale de sulfate de zinc pur : l'électrode positive est une feuille de zinc, l'électrode négative est un fil de cuivre en forme de T. Le courant de deux éléments Bunsen suffit à donner aussitôt sur le cuivre un dépôt de zinc; il se forme aux extrémités du T un arbre de cristaux de zinc, qu'on enlève et qu'on lave avec de l'ammoniaque (V. Meyers, *Comptes rendus*, LXXIV, 198).

ESSAI DU ZINC PUR.

Le zinc pur ne doit plus contenir de soufre, de carbone, d'arsenic, d'antimoine, de cadmium, de plomb, de fer, de cuivre, d'étain, de nickel ou cobalt.

On s'en assurera comme il suit :

Le zinc pur doit se dissoudre sans résidu, dans l'acide sulfurique étendu.

L'hydrogène dégagé ne doit donner aucun précipité dans les sels de plomb, d'argent ou d'or; il ne doit former dans l'acide nitrique fumant pur aucun sel qui donne un résidu fixe à l'évaporation. Il ne doit en brûlant donner aucune tache, ni fournir un anneau dans un tube chauffé.

La dissolution obtenue, additionnée d'acide sulfurique, ne doit pas précipiter par l'hydrogène sulfuré. Elle ne doit fournir à une lame de zinc aucun dépôt métallique. Le précipité qui y est formé par la potasse doit se dissoudre complètement dans un excès de réactif.

Les diverses impuretés du métal se trouvent caractérisées dans cet essai :

Carbone. — Résidu par l'acide sulfurique étendu.

Soufre. — L'hydrogène dégagé précipite les solutions métalliques.

Un autre procédé est préférable pour indiquer la présence du soufre : la solution du métal dans l'acide azotique pur précipite par le chlorure de baryum, s'il y a du soufre.

Arsenic. Antimoine. — L'hydrogène dégagé précipite les solutions témoins.

L'acide nitrique fumant, qu'il a traversé, donne à l'évaporation un résidu sec d'acide arsénique, antimonique. Sa flamme donne des taches brunes; il y a des anneaux bruns dans le tube chauffé.

On caractérise très bien de la manière suivante : le zinc suspect est attaqué par l'acide nitrique concentré. On évapore à siccité, et on reprend le résidu par de l'eau acidulée d'acide azotique. Dans la liqueur claire on ajoute du molybdate d'ammoniaque : s'il y a de l'arsenic, on a un précipité jaune d'arséniomolybdate d'ammoniaque.

Cadmium. Cuivre. — Solution précipitée par l'acide sulfhydrique.
— par le zinc.
— par la potasse en excès.
Fer. Nickel. Cobalt. — Solution précipitée par le zinc.
— par la potasse en excès.
Étain. — Solution précipitée par l'acide sufhydrique.
— par le zinc.
Plomb. — Résidu par l'acide sulfurique étendu.
Solution précipitée par l'acide sulfhydrique.
— par le zinc.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU ZINC.

Le zinc est un métal blanc bleuâtre ; d'après Prévost, la lumière réfléch e plusieurs fois entre deux plaques de zinc poli, prend une coloration bleu intense.

Il possède un vif éclat métallique, quand il est fraîchement décapé, mais il se ternit assez rapidement dans l'air humide.

Cristallisation. — Le zinc cristallise dans le système hexagonal.

En refroidissant très lentement une grande masse de zinc fondu, Plattner a obtenu des prismes hexagonaux très nets. Nöggerath a fait une observation analogue. Rose a examiné des cristaux semblables provenant de l'usine à zinc d'Altemberg (Prusse Rhénane) : c'étaient des prismes hexagonaux basés et modifiés par un dihexaèdre (*Pogg.*, *Ann.*, LXXXIII, 129).

Stolba a indiqué un moyen d'obtenir une cristallisation nette du zinc (*Journal für praktische Chemie*, LXXXIX, 122).

Le métal, chauffé juste à fusion, est versé dans une boîte de carton, où il est soumis à un refroidissement lent. Au bout de quelque temps, on fait écouler le métal encore liquide, et on trouve sur la surface de la boîte des pyramides hexagonales très nettes, clivables perpendiculairement à leur axe.

Ces exemples montrent que les cristaux ordinaires de zinc se rapportent à un prisme hexagonal régulier, et présentent, outre le prisme m, la base p et la pyramide b^1. Rose a trouvé :

$$p : b^1 = 110° 35' \text{ à } 111° 50'.$$

Clivages selon p et b.

Le zinc parait isomorphe du magnésium.

Selon Nicklès, le zinc serait dimorphe, et pourrait aussi cristalliser dans le système cubique : dans un échantillon de métal préparé par Favre, et très pur, il trouva la forme et les angles du dodécaèdre pentagonal. D'après Rose (*Pogg. Annalen*, LXXXV, 293), ces cristaux obtenus par sublimation du zinc ne seraient qu'un agrégat d'un grand nombre de petits cristaux, offrant accidentellement une forme pentagonale.

Pourtant il suffit d'ajouter au zinc de très petites quantités de métaux étrangers pour changer sa forme cristalline, qui devient alors tantôt cubique, tantôt orthorhombique.

Les alliages de cuivre et de zinc, contenant jusqu'à 70 pour 100 de ce dernier métal, cristallisent dans le système cubique (Storer).

Il en est de même des alliages d'arsenic et de zinc ; un alliage formé par :

81,18	zinc.
18,82	arsenic.
100,00	

donne des octaèdres réguliers (Cooke).

Un alliage de sodium et de zinc, contenant 96 pour 100 de zinc, donne des cubes très nets (Rieth et Beilstein, *Annalen der Chemie und Pharm.*, CXXVI, 248).

Au contraire, du zinc plombifère a donné à Hugo Müller des prismes sans doute orthorhombiques, dont Miller a mesuré l'angle :

$$m : m = 109^\circ 20'.$$

Warren de la Rue (*Philosophical Magazine*, XXVII, 270) a également trouvé des prismes orthorhombiques en dissolvant des plaques de zinc dans les appareils de galvanoplastie : ces prismes étaient formés de zinc impur, qui contenait du plomb, du cuivre, du fer.

Laurent et Holms, en distillant du zinc qui renfermait 3 ou 4 pour 100 de fer, obtinrent quelques prismes à base rhombe.

En toutes circonstances, le zinc est cristallin. Un lingot fraîchement cassé présente des facettes très brillantes, surtout si le zinc ne contient pas de fer.

Structure et élasticité. — La structure interne du métal, toujours cristalline, est tantôt grenue, tantôt lamelleuse, selon les conditions physiques de sa préparation.

D'après Bolley (*Ann. der Chemie und Pharmacie*, XCV, p. 294), les différences de texture proviennent de la température plus ou moins élevée à laquelle on a porté le métal fondu. Le métal chauffé seulement un peu au-dessus de son point de fusion, prendrait toujours par refroidissement la structure grenue (A); le métal qui aurait au contraire été porté au rouge vif, donnerait toujours une cassure lamelleuse, même par un refroidissement brusque (B).

Bolley a voulu y voir deux variétés moléculaires et sans doute hétéromorphes

du zinc. La variété A, grenue, se distinguerait par sa malléabilité, et par sa résistance plus grande à l'attaque par les acides. D'après ce savant, A est attaqué par les acides huit fois moins vite que B.

C. F. Rammelsberg (*Monatsber. Berlin. Akad.*, 1880, 225) n'a pas retrouvé les résultats de Bolley : le zinc ne paraît pas avoir deux modifications moléculaires. Pourtant le refroidissement brusque du métal liquide accroît sa dureté, diminue sa malléabilité et lui communique une résistance plus grande aux acides.

Le zinc pur est, à la température ordinaire, assez ductile et malléable : il l'est beaucoup moins quand il est impur, comme le métal du commerce. Des coups de marteau trop violents le brisent dans la direction des faces de clivage.

Par une compression régulière qui détruit sa structure lamelleuse, il devient plus ductile, et peut plus facilement à froid être réduit en feuilles minces.

Le coefficient d'*élasticité* du zinc a été mesuré par Wertheim (1), soit directement, soit par l'étude des vibrations longitudinales ou transversales des verges de zinc. Il a trouvé à 15 degrés :

	Directement.	Vibrations transversales.	Vibrations longitudinales.
	kg	kg	kg
Zinc distillé fondu dans le sable......	»	6778	7536
— — dans un moule....	9021	9423	9338
— ordinaire laminé..............	8734	8794	9555
— brisé par traction............	»	9324	»

La *limite d'élasticité* du métal est très variable, selon son état physique. Wertheim a trouvé que l'allongement permanent de 1/2 millimètre par mètre, pour une barre de 1 millimètre carré de section, avait lieu pour une traction de :

	kg.
Zinc étiré.............	0,75
— recuit...........	1,00
— fondu...........	3,20

La *ténacité* du zinc est assez faible. Guyton de Morveau l'avait évaluée : il avait reconnu qu'un fil de zinc de 1 millimètre de diamètre se rompt sous un poids de $12^{kg},4$ (*Ann. de chimie et de phys.* [1], LXXI, p. 193).

Wertheim a repris dans la suite cette mesure, il a trouvé que pour un fil de 1 millimètre de diamètre, le coefficient de rupture était :

	Rupture lente.	Rupture brusque.
	kg.	kg.
Zinc coulé.................	1,50	»
— étiré.................	12,80	15,77
— recuit...............	»	14,40

(1) C'est le poids en kilogrammes qu'il faudrait appliquer à une barre de 1 millimètre carré de section, pour l'allonger de sa longueur.

Le zinc possède une *dureté* assez médiocre : aussi il encrasse la lime. Hugueny a donné une évaluation à l'aide de son scléromètre : à 20 degrés, le cuivre ayant la dureté 1, l'acier fondu trempé ayant la dureté 3,08, celle du zinc représentée par 0,83.

Le zinc est peu sonore, du moins à froid.

L'élévation de température modifie profondément ces propriétés physiques du zinc. Hobson et Sylvesler reconnurent que le zinc du commerce devient ductile et malléable, quand on le chauffe de 100 à 150 degrés (*Gilb.*, XXIV, 404); ils prirent, en 1805, un brevet pour le laminage de ce métal, industrie qui a pris depuis lors une importance très considérable.

Au-dessus de 150 degrés, la malléabilité disparaît; à 205 degrés, le zinc est très cassant et peut être pulvérisé dans un mortier porté à cette température.

Ces variations dans les propriétés du métal correspondent à des transformations internes de la structure. Kalischer (*Carl's Repertorium*, 1882, p. 193) a remarqué que le zinc chauffé de 150 à 170 degrés prend une structure nettement cristalline : il perd sa sonorité, et donne, quand on le ploie, un bruissement semblable au *cri* de l'étain. La tôle de zinc subit une modification semblable quand on la porte à 200 degrés.

J. C. Douglas (*Chemical News*, XLIII, 203) a fait une observation analogue.

Cet état cristallin étant peu favorable au laminage, il convient dans cette opération de ne pas atteindre la température de 150 degrés.

Les impuretés du zinc ont une très grande influence sur sa malléabilité, ainsi qu'il a été dit précédemment.

L'étain, qui existe dans quelques zincs, paraît diminuer sa malléabilité (Karsten).

Il en est de même du *cuivre*. Le *fer*, qui s'y trouve toujours en petite quantité, devient très nuisible quand sa proportion s'élève un peu : il augmente beaucoup la dureté du métal ; d'après Karsten, le zinc, pour fournir un bon laminage, ne doit pas contenir plus de 0,02 pour 100 de fer.

Le *cadmium* donne avec le zinc des alliages assez malléables (Mentzel, *Karsten's Arch.*, 1829, I, 416). Aussi la petite quantité de cadmium, renfermée dans les zincs du commerce, n'exerce aucune influence sur sa malléabilité.

La présence du *plomb* ne paraît pas changer beaucoup la facilité de laminage, mais elle diminue la résistance des feuilles obtenues.

Densité du zinc solide. — La densité du zinc solide a été mesurée par de nombreux observateurs.

Zinc ordinaire fondu	6,861	(Brisson).
— laminé	7,191	(id.).
— laminé et martelé	7,3	(Karsten).
— laminé (15°)	7,008	(Wertheim).
Zinc purifié fondu	6,9154	(Karsten).
Zinc distillé fondu (15°)	7,148	(Matthiessen).
— fondu dans un moule (15°)	7,146	(Wertheim).
— fondu dans le sable (15°)	7,134	(id.).

Bolley a fait une longue étude de ce sujet ; il a fait observer que le zinc fondu renferme souvent de petites cavités, qui diminuent sa densité apparente : cette circonstance oblige à se servir du métal brisé en menus fragments. Il a trouvé ainsi pour le zinc coulé au rouge, ou à une température voisine du point de fusion :

A.	Zinc seulement fondu, refroidi lentement............	7,145
	— refroidi brusquement	7,178
B.	Zinc surchauffé, refroidi lentement..................	7,120
	— refroidi brusquement...............	7,109

Bolley avait conclu de ces résultats, ainsi que des caractères de structure et de résistance chimique, à l'existence de deux variétés de zinc, l'une obtenue par surchauffe du métal fondu (B), l'autre obtenue par simple fusion du métal (A), et de densité plus grande (voy. ci-dessus, *Structure du zinc*).

Les mesures de densité prises par Rammelsberg ne vérifient pas les résultats de Bolley. Il a trouvé :

Zinc seulement fondu, refroidi lentement.................	7,159
— refroidi brusquement.............	7,133
Zinc surchauffé, refroidi lentement......................	7,155
— refroidi brusquement..................	7,119

Dilatation. — Le coefficient de dilatation linéaire est :

[de 0° à 100°] (Zinc martelé)... 0,00002193 (Calvert et Johnson).

D'après Fizeau, le coefficient linéaire du zinc distillé (en poudre comprimée), est :

A 40°........ 0,00002918

A $t°$......... $0,00002918 - 0,0000000127\,(t - 40)$.

L'allongement de l'unité de longueur est, pour un échauffement de zéro à 100 degrés, de 0,002905.

Le coefficient de dilatation cubique est, d'après Mathiessen :

A 0°, de 0,00008229.

Le volume à $t°$ est donné par la formule :

$$V_t = V_0\,(1 + 0{,}00008222t + 0{,}0000000706t^2).$$

Le volume 1 à zéro devient à 100 degrés :

1,008928.

Conductibilité calorifique. — Les déterminations faites sur ce point sont fort peu concordantes. La conductibilité de l'argent étant prise égale à 100, on a trouvé pour celle du zinc :

37,5	....	(Despretz).
19,0	....	(Wiedemann).
29,6	....	(id.).
64,1	(zinc laminé)....	(Calvert et Johnson).
62,8 60,8	zinc fondu.....	(id.).

Chaleur spécifique du zinc solide. — De zéro à 100 degrés, la chaleur spécifique du zinc solide a été trouvée :

0,0927 (Dulong et Petit).
0,0956 (Regnault).
0,0932 (H. Kopp).
0,0935 (Bunsen).

La chaleur spécifique moléculaire, pour Zn = 32gr,6 est donc :

D'après Regnault...... 3,11 (entre 10 et 100 degrés).
D'après Kopp......... 3,04 (entre 20 et 45 degrés).

Des mesures plus générales en ont été faites pour toute température, entre zéro et 300 degrés, par Weinhold (*Ann. de Pogg.*, CXLIX, p. 213) et par Bède (*Mémoires de l'Acad. de Belg.*, XXVII). La chaleur spécifique élémentaire, rapportée au poids équivalent, est, pour la température de t° :

$$2{,}878 + 0{,}00287t \text{ (Weinhold).}$$
$$2{,}826 + 0{,}00287t \text{ (Bède).}$$

Elle est donc d'après ces mesures :

A 0°........	2,88	(Weinhold)	2,83	(Bède).
A 300°......	3,78		3,69	

Point de fusion. — Les premières observations assignaient au zinc un point de fusion, beaucoup trop faible.

Black indiquait 260 degrés.

Guyton de Morveau trouva 374 degrés.

Daniell trouva 412 degrés. Ce nombre paraît voisin de la réalité.

Person a trouvé, comme température de fusion :

Zinc distillé..........	433°,4 (thermomètre à mercure). 415°,0 (thermomètre à air).
Zinc du commerce.....	434°,0 (thermomètre à mercure).

Riemsdyk a indiqué 420 degrés.

La *chaleur de fusion* a été mesurée par Person; elle est, pour l'unité de poids du métal :

$$28^{Cal},13.$$

Rapportée au poids équivalent $32^{gr},6$, elle est de :

$$0^{Cal},917 \text{ (grandes calories).}$$

Densité du zinc liquide. — Un grand nombre de savants ont étudié cette question et publié beaucoup de résultats en apparence contradictoires.

Dès 1726, Réaumur avait observé que le zinc solide, jeté dans du métal fondu, surnage à la surface; mais comme après la solidification la surface n'est pas convexe, il en avait conclu que la densité du zinc solide n'est pas plus petite, et il avait attribué la flottaison à des phénomènes capillaires.

En 1830, Marx prétendit au contraire que le zinc se contracte fortement en passant à l'état solide. Centner, en 1864, fit remarquer que, si des lames de métal flottent sur le métal liquide, les boules s'y enfoncent, et il se rangea à l'opinion de Marx.

Des travaux plus précis ont été faits récemment sur ce sujet. W. Chandler Roberts et T. Wrightson ont mesuré par divers procédés la densité du zinc liquide. Par la méthode du cône imaginée par Mallet, ils ont obtenu, pour le zinc maintenu un peu au-dessus du point de fusion, la densité 6,55.

Par l'emploi de l'oncosimètre, imaginé par eux (*Journal of the Iron and steel Institute* [2°], 413, 1879), ils ont trouvé 6,48.

De l'état solide et *froid* à l'état liquide, il y a donc augmentation de volume de 11 pour 100 environ.

F. Nies et A. Winkelmann (*Ann. de Pogg.* [N. F.], 1881, XIII, 43) ont étudié avec soin la variation de volume au moment de la solidification. Ils ont trouvé que le zinc chauffé près de sa fusion est plus léger que le liquide : il est d'ailleurs extrêmement cassant et s'émiette en menus fragments qui nagent sur le bain de métal.

Il y a réellement dilatation au moment de la solidification, contrairement à l'assertion de Marx. Le poids spécifique augmente brusquement de 0,2 pour 100 de sa valeur, quand le métal passe à l'état liquide : c'est environ le cinquième en valeur absolue, de la dilatation du métal solide entre zéro et 100 degrés.

Ce phénomène n'est pas spécial au zinc : la plupart des métaux paraissent se comporter de la même manière.

Capillarité. — La tension superficielle du zinc liquide a été mesurée par Quincke, qui l'a trouvée égale à 87,68.

En adoptant pour densité 6,5 (valeur trouvée par W. Ch. Roberts et T. Wrightson), on trouve comme coefficient capillaire :

$$a^2 = \frac{2f}{d} = 26,9 \quad (1).$$

Cette valeur est voisine de celles du palladium et de la fonte.

(1) $a^2 = hr$, constante qui donne l'ascension du liquide dans des tubes très étroits.

Vaporisation. — Le zinc, chauffé au rouge vif, entre en ébullition et peut être distillé.

D'après E. Demarçay (*Comptes rendus*, XCV, 1882, p. 183), la tension de vapeur du zinc est déjà appréciable aux températures où le métal est encore solide. Dans le vide, au-dessus de zinc maintenu seulement à 184 degrés, on obtient sur un tube refroidi un dépôt de zinc d'aspect métallique.

La température d'ébullition du zinc est partout indiquée de 1040 degrés, d'après des recherches de MM. Sainte-Claire Deville et Troost. Ce nombre différait beaucoup de celui obtenu il y a longtemps par Becquerel, 891 degrés.

Le nombre 1040 avait été déduit de mesures basées sur la densité de vapeur de l'iode. Cette densité étant variable, quand la température croît (Crafts et Meyer), le nombre ne pouvait être conservé.

M. J. Violle a observé que l'argent ne fond pas dans la vapeur de zinc bouillant : or l'argent fond à 954 degrés ; donc la température d'ébullition du zinc est inférieure à 954 degrés. Des mesures directes l'ont conduit à 930 degrés.

M. Troost, en reprenant le calcul des anciennes déterminations, est arrivé à 942 degrés. On peut adopter ce nombre pour le point d'ébullition du zinc.

Résistance électrique. — La résistance spécifique du zinc (résistance de centimètre de long sur 1 centimètre carré de section) est, d'après Matthiessen, à zéro, de 5689 (C. G. S.).

Elle augmente avec la température ; mais, d'après Bose, cette variation est régulière et la même que pour tous les métaux usuels, argent, cuivre, plomb, étain, du moins entre zéro et 100 degrés.

A 20 degrés, elle varie pour 1 degré, de 0,365 de sa valeur ; à 100 degrés, elle a augmenté de 0,293 de sa valeur à zéro. Elle a doublé entre 200 et 230 degrés (R. Benoit).

Pratiquement, la résistance d'un fil de zinc de 1 millimètre de diamètre est par mètre de $0^{ohm},0724$.

Au moment de la liquéfaction, la résistance subit un accroissement brusque. L. de la Rive a trouvé la résistance du zinc à la température de sa fusion, environ deux fois plus grande à l'état liquide qu'à l'état solide. Il en est de même pour l'étain, le plomb, le cadmium ; au contraire, le bismuth et l'antimoine deviennent moins résistants en passant à l'état liquide.

Force électromotrice. — Dans une chaîne *thermo-électrique* de métaux, le zinc se comporte comme le fer et l'antimoine ; dans la série suivante, ordonnée d'après les recherches de Becquerel, le courant irait de droite à gauche à travers la soudure chaude :

Sb, Fe, Zn, Ag, Au, Cu, Sn, Pb, Pt, Bi.

Le zinc développe au contact des métaux des forces électromotrices considérables, toutes de même signe, et dont la valeur est donnée par la liste suivante, d'après les travaux récents de M. Pellat (en volts) :

		v.
Zinc	Argent...........	0,91
—	Platine...........	0,88
—	Or..............	0,85
—	Cuivre...........	0,68
—	Fer.............	0,56
—	Bismuth..........	0,49
—	Nickel...........	0,47
—	Antimoine........	0,41
—	Étain............	0,25
—	Plomb...........	0,15

En présence de liquides et d'un métal, le zinc se comporte le plus souvent de la même manière, et se trouve électro-positif, par rapport au cadmium, fer, nickel, cobalt, plomb, étain, cuivre, argent, or, platine. Il est, au contraire, habituellement électro-négatif, par rapport à l'hydrogène, le manganèse, le magnésium, le sodium, le potassium.

Cette distinction est un peu artificielle, et dépend essentiellement de la nature du liquide. Dans le chlorure double d'ammonium et de zinc (Böttger), le cuivre est électro-positif par rapport au zinc.

En présence de l'acide sulfurique étendu, le zinc donne, avec un autre métal, un élément de pile, dont il forme le pôle négatif, pour tous les métaux usuels proprement dits ; cette propriété fait employer universellement le zinc pour la construction des piles voltaïques.

Voici, d'après Becquerel, les forces électromotrices de ces éléments (circuit ouvert), exprimées en volts :

—	+	v.
Zinc amalgamé....	Zinc......	0,04
Potassium.........	Zinc......	1,12

—	+	v
Zinc	Or..............	1,54
—	Platine...........	1,54
—	Charbon..........	1,54
—	Argent...........	1,05
—	Cuivre...........	1,00
—	Antimoine........	1,00
—	Bismuth..........	0,97
—	Cobalt...........	0,86
—	Nickel...........	0,85
—	Aluminium........	0,75
—	Fer.............	0,60
—	Étain............	0,52
—	Plomb............	0,52
—	Cadmium.........	0,32

Le zinc est faiblement *diamagnétique* (Faraday, *Philos. Transact.*, 1846, p. 41).

Spectre du zinc. — Le spectre du zinc sera décrit plus loin à propos des sels de zinc.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU ZINC.

Les propriétés chimiques du zinc ont une analogie fort étroite avec celles du cadmium, et aussi avec celles du magnésium. H. Sainte-Claire Deville a fait ressortir cette dernière ressemblance. Comme le magnésium, le zinc donne un oxyde unique, très difficile à dissocier, même en présence de l'hydrogène. Les sels de zinc et de magnésium sont isomorphes dans le véritable sens de ce mot. Les chlorures sont analogues, ils donnent des oxychlorures, et en présence de l'eau se comportent à peu près de la même manière.

Le magnésium, le zinc, le cadmium constituent un groupe assez naturel, auquel on ajoutait, il y a quelques années, l'indium, métal très rare, que l'on trouve associé au zinc dans un grand nombre de ses minerais.

Comme métal, l'indium appartient au groupe du zinc, par ses propriétés physiques et chimiques; mais son oxyde et ses sels le relient à l'aluminium (voyez mon article sur l'INDIUM, dans le tome III de l'*Encyclopédie chimique*).

Le zinc se combine facilement avec les métalloïdes électro-négatifs. La mesure des affinités développées est fournie par les chaleurs dégagées dans ces réactions. Le tableau suivant contient les plus importantes de ces données thermiques :

	Composants.	Équivalents.	Chaleur dégagée.
	—	—	—
			Cal.
Oxyde anhydre.........	Zn + O	40,5	+ 43,2
— hydraté.........	Zn + O + HO	49,5	+ 41,8
Chlorure anhydre......	Zn + Cl	68	+ 48,6
— dissous.......	id.	»	+ 56,4
Bromure anhydre.......	Zn + Br	112,5	+ 39,1
— dissous........	id.	»	+ 46,6
Iodure anhydre........	Zn + Io	159,5	+ 24,6
— dissous........	id.	»	+ 30,3
Cyanure anhydre......	Zn + Cy	58,5	+ 29,3
Sulfure précipité.......	Zn + S	48,5	+ 21,5

Ces nombres sont dus à M. Thomsen, sauf les deux derniers, qui ont été donnés, le cyanure, par M. Joannis, le sulfure, par M. Berthelot. Ils se rapportent aux composants pris dans leur état à 15 degrés.

L'inspection de ce tableau nous montre que les affinités du zinc sont très grandes pour l'oxygène, le chlore, le brome, l'iode, le soufre : l'expérience vérifie ces conclusions, surtout si l'on se sert de zinc très divisé, où la surface est très grande.

On obtient un métal ainsi réduit en poudre impalpable, au moyen du *gris de zinc*, qui, on l'a vu plus haut, n'est autre chose qu'un mélange de poussière métallique et d'oxyde.

Pour enlever ce dernier, on délaye la poudre dans l'eau, puis on verse doucement de l'acide chlorhydrique en agitant jusqu'à ce que la liqueur ait une réaction franchement acide et dégage de l'hydrogène. On lave par décantation,

et on sèche la poussière métallique obtenue, en la plaçant sur des plaques poreuses dans le vide sec : une dessiccation à chaud ne conviendrait pas, le métal repasserait à l'état d'oxyde.

Cette poudre de zinc jouit de propriétés chimiques très actives, à cause de la division extrême du métal. On l'emploie beaucoup dans certaines opérations chimiques et industrielles, par exemple la réduction de l'indigo en présence de la chaux, la préparation des hydrosulfites.

Action de l'oxygène sec. — Le zinc ne s'altère pas sensiblement dans l'oxygène ou dans l'air secs à la température ordinaire.

Le zinc fondu, exposé à l'air, se recouvre promptement d'une pellicule grise, qui se renouvelle à mesure qu'on l'enlève. Berzelius la regardait comme un sous-oxyde de zinc défini. Proust, Davy, Vogel, et la plupart des chimistes l'ont considérée comme un mélange d'oxyde et de métal finement divisé.

Si on élève jusqu'au rouge la température du métal fondu, le zinc prend feu et brûle avec une flamme éblouissante bleuâtre, en formant de l'oxyde de zinc. Une partie de cet oxyde reste sur la surface du métal en combustion, le reste s'élève dans l'atmosphère en flocons neigeux très légers (*pompholix, nihil album, lana philosophica*).

Une fois que le zinc brûle, il continue à brûler si l'on retire du feu le creuset, et si au fur et à mesure on enlève l'oxyde formé à la surface, la transformation du métal peut être complète. Ces fumées ne paraissent pas être toxiques.

Cette oxydation du zinc correspond à un vif dégagement de chaleur. D'après les mesures de Thomsen, elle donne par équivalent $+ 43^{Cal},2$.

Lavoisier n'avait pas pu cependant l'opérer dans l'oxygène, en l'enflammant comme le fer avec de l'amadou.

Cette combustion est pourtant facile à réaliser sur de la tournure de zinc dans un courant d'oxygène : il suffit de chauffer avec un bec de Bunsen l'extrémité du tube. L'inflammation se produit et rétrograde vivement : c'est une belle expérience de cours.

La limaille de zinc brûle vivement en présence d'un corps qui lui cède de l'oxygène. Fourcroy et Vauquelin avaient déjà observé que le mélange de poudre de zinc et de chlorate de potasse détone violemment par le choc. La déflagration est également très vive avec le nitre ou avec de l'acide arsénique, qui se trouve réduit à l'état d'acide arsénieux ou d'arsenic métallique. Les artificiers se servent assez souvent du mélange de salpêtre et de zinc divisé, pour obtenir les étoiles brillantes d'une couleur blanche ou bleuâtre.

Action du soufre. — Le soufre a une grande affinité pour le zinc. Un mélange intime de 2 parties de poudre de zinc et 1 partie de soufre s'enflamme comme de la poudre au contact d'une allumette enflammée. Le même mélange détone par le choc du marteau (Schwarz, *Deutsche Chem. Gesell.*, XV, 2505).

Si l'on essaye de produire cette combinaison avec du zinc compact, on éprouve de très grandes difficultés, le sulfure formé tout d'abord constituant une pellicule très mince, imperméable, qui préserve les parties profondes du métal.

Ainsi, du zinc chauffé avec du soufre ne donne pas de quantités appréciables de sulfure, alors même que tout le soufre a été volatilisé. Davy n'obtint pas un résultat beaucoup meilleur, en faisant arriver des vapeurs de soufre sur du zinc chauffé au rouge.

Le sulfure se produit au contraire avec une véritable explosion quand on chauffe un mélange de limaille de zinc et de cinabre.

Action du sélénium. — Le sélénium et le zinc se combinent vivement avec incandescence, pourvu que le séléniure de zinc qui prend naissance, n'empêche pas l'action de se poursuivre (voy. *Séléniure de zinc*).

Action du tellure. — Le tellure légèrement chauffé avec du zinc l'attaque vivement avec déflagration, en donnant un tellurure grisâtre.

Action du chlore. — Le chlore se combine au zinc, à la température ordinaire, en donnant du chlorure de zinc : il se dégage beaucoup de chaleur, $48^{Cal},6$ par équivalent. Aussi des feuilles minces de zinc s'enflamment et continuent à brûler quand on les plonge dans le chlore gazeux (1).

Action du brome. — Le brome liquide, versé sur du zinc, attaque légèrement sa surface, mais l'action s'arrête aussitôt, même si on chauffe le zinc (Lœvig). L'union se fait au contraire avec la plus grande facilité, si on fait arriver les vapeurs de brome sur du zinc chauffé au rouge, le bromure de zinc étant volatil à cette température. Sa production dégage par équivalent $39^{Cal},1$.

Action de l'iode. — Le zinc et l'iode s'unissent facilement en donnant un iodure fusible incolore (Gay-Lussac). Cette réaction dégage par équivalent $24^{Cal},6$.

Action du phosphore.— Si l'on jette des fragments de phosphore dans du zinc fondu, on obtient un phosphure grisâtre d'odeur phosphorée (Pelletier).

Au rouge vif, les vapeurs de zinc s'unissent avec incandescence aux vapeurs de phosphore en donnant un phosphure défini $PhZn^3$ (Vigier). Au contact de la solution alcoolique de phosphore, l'attaque du zinc est très lente (Selmi).

Action de l'arsenic. — Le zinc se combine facilement avec l'arsenic en donnant des arséniures mal définis. En mélangeant 1 équivalent d'arsenic en poudre avec 4 équivalents de zinc fondu à une température peu élevée, on produit une vive incandescence (Vogel).

Action du silicium. — Le silicium se dissout bien dans le zinc fondu au rouge, et s'en sépare pendant le refroidissement sous forme de cristaux, qui sont volumineux quand la température s'abaisse avec lenteur. Il n'en demeure que des traces dans le zinc solidifié.

(1) R. Cowper prétend que le chlore bien sec n'attaque pas le zinc froid (voy. *Chlorure*).

Cette propriété est utilisée dans la préparation du silicium cristallisé (Deville et Caron, *Comptes rendus*, XLV, p. 163, et LVII, p. 740 ; — Winkler, *Journal für prakt. Chemie*, XCI, 193, et *Chemisches Centralblatt*, 1864, 775).

Action des métaux. — Le zinc donne avec la plupart des métaux, des alliages en général durs et cassants, qui perdent du zinc par volatilisation, au rouge vif.

Le potassium, le sodium, l'aluminium projetés dans du zinc fondu, se combinent avec dégagement de chaleur. Il en est de même de l'antimoine, qui fourni des alliages bien définis et cristallisés Zn^3Sb, Zn^2Sb.

Le platine forme un alliage fusible cristallin : en fondant ensemble 1 partie de platine en mousse et 2 parties de zinc, l'union des deux métaux se fait avec une véritable explosion.

L'étain, le fer, le mercure, l'argent, le cuivre s'allient avec facilité au zinc. Le bismuth, le tungstène, le magnésium, ne paraissent pas fournir de combinaison définie.

Action du zinc sur les corps composés. — Le zinc dégageant beaucoup de chaleur en se combinant avec les métalloïdes, pourra réduire les combinaisons formées par ces derniers avec moins de chaleur. C'est le cas d'un grand nombre de composés métalliques binaires : le zinc est donc un corps doué de propriétés réductrices très actives. Les unes se rapportent à l'action sur l'eau ou sur les corps dissous ; les autres, que nous examinerons en second lieu, sont effectuées par voie sèche.

Action de l'eau. — La décomposition de l'eau par le zinc est une réaction exothermique, de même que pour le magnésium et les métaux des sections précédentes. D'après les données citées plus haut, la réaction :

$$HO + Zn = ZnO + H,$$

dégagerait (eau liquide) $+ 8^{Cal},7$: elle peut donc se produire sans le concours d'une énergie extérieure.

Le zinc en lames ne paraît pas agir sur l'eau à la température ordinaire. Du zinc enfermé en tube scellé avec de l'eau bouillie, se conserve brillant, sans aucune attaque, pendant plusieurs années (Boutigny, *Ann. d'hyg. publ.*, XVII, 290).

Il en est de même à l'ébullition, d'après J. Davy (*N. Edimb. J.*, XVII, 475), et l'eau chargée de sels pourrait seule donner de l'hydrogène, même en présence du cuivre. Mais Cooke a trouvé (*Jahresberichte*, 1854, p. 359) que le zinc décompose toujours l'eau bouillante.

D'après Wilson (*Gilberts Ann.*, 1803, XIV, 238), le mélange de copeaux de zinc et de tournure de cuivre donne toujours de l'hydrogène au contact de l'eau pure.

La poudre de zinc, humectée d'eau, la décompose même à froid ; à l'ébullition, le dégagement d'hydrogène est très rapide.

De ces divers résultats en apparence contradictoires, nous devons conclure

que le zinc décompose l'eau pure à la température ordinaire, mais cette décomposition s'arrête aussitôt, à cause de la protection exercée sur le métal par la couche mince d'oxyde. La décomposition est facilitée par la division du métal, par l'élévation de température, par le contact du cuivre qui y développe des phénomènes électrolytiques. Dans l'eau saline ou acide, elle continue au lieu de s'arrêter, parce que l'oxyde formé se dissout au fur et à mesure de sa production.

La vapeur d'eau dirigée sur du zinc chauffé au rouge, attaque le métal en donnant un oxyde cristallin et dégageant de l'hydrogène.

Au rouge vif, on obtient de la sorte un sublimé d'oxyde de zinc cristallisé (Regnault, H. Sainte-Claire Deville).

Action de l'air humide. — L'air humide privé d'acide carbonique attaque le zinc avec lenteur. Des feuilles de ce métal placées sous une cloche sur l'eau, au contact de l'air, se recouvrent à la longue d'un dépôt blanchâtre formé par un hydrate d'oxyde de zinc.

Cette oxydation est facilitée beaucoup, si le zinc est au contact d'un métal moins oxydable, tel que le cuivre; car il se forme un couple dont le dernier constitue le pôle positif. Aussi on a remarqué que, dans ces conditions, le cuivre s'oxydait moins que s'il était seul (Reinhold, *Gilberts Ann.*, 1802, X, 309).

L'air humide chargé d'acide carbonique attaque lentement le zinc en donnant de l'hydrocarbonate basique: c'est ce qui se passe pour le zinc exposé à l'air libre, ou placé dans de l'eau exposée à l'air (Bonsdorff, *Ann. Pogg.*, XLII, 325). Cet hydrocarbonate forme sur la surface du métal une couche très adhérente, qui préserve d'une oxydation ultérieure les couches profondes du zinc. Grâce à cette circonstance, l'altération du zinc dans l'atmosphère est extrêmement lente, et presque négligeable. Pour les feuilles de zinc qui forment les toitures, l'usure doit être plus rapide, parce que les eaux pluviales dissolvent et entraînent mécaniquement un peu de ce vernis protecteur; cette influence elle-même est très faible. Pettenkofer a trouvé à Munich que, pour une toiture de zinc ayant servi pendant vingt-sept ans, $8^{gr},380$ avaient été oxydés par pied carré (bavarois). Environ la moitié de l'oxyde avait été enlevée par la pluie. La pellicule de métal attaqué en vingt-sept ans avait seulement 1/2 dixième de millimètre d'épaisseur: pour user une toiture faite avec des feuilles de $0^{m},0024$ il faudrait douze cent quarante-trois ans (*Jahresberichte*, 1856, 788).

L'hydrocarbonate formé a, d'après le même chimiste, la composition :

$$5ZnO,4CO^2,8HO.$$

Action des acides hydratés. — Le zinc décompose les acides chlorhydrique, sulfurique, acétique, etc., étendus, avec dégagement d'hydrogène.

L'acide chlorhydrique concentré agit de la même manière: l'action est très vive; elle a lieu aussi pour les acides bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique.

Action de l'acide sulfurique. — Avec l'acide sulfurique, la réaction varie

beaucoup avec les conditions de pureté du métal, de température et de concentration de l'acide.

A. *État du zinc.* — Le zinc *pur* ne se dissout que très lentement dans l'acide sulfurique étendu, à la température ordinaire ; les bulles d'hydrogène dégagé adhèrent à sa surface en formant une gaine qui le préserve du contact avec le liquide (d'Almeida).

La dissolution s'opère au contraire avec rapidité si on met le zinc au contact d'un autre métal tel que le cuivre, l'arsenic, l'antimoine, le platine. Il se forme alors un couple voltaïque où le zinc est attaqué, et l'hydrogène se dégage seulement sur le métal contraire.

La réaction cst rendue très facile, si on recouvre la surface du zinc de platine, d'argent ou de cuivre par immersion dans un sel de ces métaux, ou par addition à la liqueur acide de quelques gouttes de sulfate de cuivre, d'azotate d'argent, de chlorure de platine (Millon). Gladstone et Tribe ont utilisé les propriétés électrolytiques du zinc cuivré, pour effectuer certaines réactions. On arrive à des résultats analogues en ajoutant à la solution sulfurique un peu d'acide arsénieux, ou d'une solution de cobalt ou d'antimoine.

Le zinc du commerce se dissout facilement dans l'acide sulfurique étendu : cela tient à la présence sur sa surface de métaux étrangers, fer ou plomb, électro-négatifs par rapport à lui, qui déterminent la formation de courants particulaires et sur lesquels les bulles d'hydrogène viennent se dégager.

Le zinc amalgamé se comporte comme le zinc pur : aussi l'addition à la liqueur acide de quelques gouttes de chlorure de mercure retarde beaucoup la dissolulution du zinc. Avec l'acide acétique, elle ne produit aucun effet (Rose).

Les propriétés de la surface ont une grande influence sur la rapidité de dissotion. D'après Bolley, le zinc refroidi brusquement à partir de sa fusion est beaucoup moins attaquable (*Ann. der Chemie und Pharm.*, XCV, 294).

B. *Concentration et température.* — La concentration de l'acide a une influence très grande sur le phénomène ; il en est de même de la température. C'est ce qui résulte des expériences faites par divers chimistes. Cr. Calvert et R. Johnson ont trouvé que pour 2 grammes de zinc pur attaqué pendant deux heures par l'acide sulfurique, le poids de métal dissous est représenté par le tableau suivant :

Composition de l'acide.	Température.	Poids dissous.	Gaz dégagés.
SO^3,HO	à froid	0,0	»
Id.	130°	0,075	SO^2
Id.	150°	0,232	SO^2
$SO^3,2HO$	à froid	0,002	»
Id.	130°	0,142	SO^2
Id.	150°	0,345	SO^2
$SO^3,3HO$	à froid	0,002	»
Id.	130°	0,156	HS, un peu de SO^2
$SO^3,5HO$	à froid	0,049	»
Id.	130°	0,916	»
$SO^3,7HO$	à froid	0,018	H
$SO^3,8HO$	id.	0,035	H
$SO^3,10HO$	id.	0,033	H

On voit que les gaz dégagés varient avec les conditions de l'attaque. Cette circonstance a été étudiée d'une manière plus précise par M. Pattison-Muir et C. Robbs (*Chem. News.*, XLV, 69).

D'après ces chimistes, l'acide très concentré contenant pour SO^4H, de 2/7 à 4/7 HO, ne commence à se détruire au contact du zinc que vers 200 degrés: il ne se dégage pas du tout d'hydrogène, mais de l'acide sulfureux. Il se dépose en même temps du soufre, en quantité qui croît à mesure qu'on diminue la concentration de l'acide.

$SO^4H + 6/7\ HO$, vers 200 degrés, ne donne pas d acide sulfureux, mais de l'hydrogène sulfuré et beaucoup de soufre.

Les acides :

$$SO^4H + HO$$
$$SO^4H + 2\,HO$$
$$SO^4H + 8\,HO$$

attaquent le zinc à froid, en donnant de l'acide sulfhydrique; l'action s'accélère par l'élévation de température, mais avec le premier de ces acides il se produit alors un léger dépôt de soufre.

Aux dilutions supérieures, le gaz dégagé à froid est seulement de l'hydrogène ; à chaud, il est mélangé d'un peu d'acide sulfhydrique.

C. *Pression.* — L'action des acides sur le zinc n'est pas limitée par la pression, cette limitation ne peut avoir lieu, la réaction étant exothermique. Son seul effet est de retarder beaucoup la vitesse d'attaque, les bulles gazeuses demeurant plus longtemps adhérentes sur le métal. D'après Cailletet (*Comptes rendus*, LXVIII, 395), la vitesse de dissolution du zinc dans un acide étendu étant représentée par 10 sous la pression normale de 1 atmosphère, n'est plus que de 4,7 sous 60 atmosphères, de 0,1 sous 120 atmosphères.

M. Berthelot a observé également ce retard, mais il a constaté que la réaction se poursuivait sans cesse, quelle que fût la pression atteinte. Du zinc étant enfermé avec un acide étendu dans un tube scellé, celui-ci est infailliblement brisé après un temps plus ou moins long, bien que la pression ait atteint 180 atmosphères. (*Ann. de chim. et de phys.* [4], XVIII). Quincke est arrivé à des résultats semblables; l'attaque a été seulement ralentie, mais s'est poursuivie constamment, la pression développée ayant atteint au bout de cinq mois 50 atmosphères, au bout de dix-sept ans jusqu'à 126 atmosphères.

D. *Liquides mélangés.* — La présence dans l'acide sulfurique étendu, de solutions salines, modifie sensiblement l'action du zinc sur l'acide. D'après F. Selmi (*Gazzetta chimica*, 1881, 253), le sulfate de magnésie accélère la réaction; les sulfates d'alumine ou de potasse produisent au contraire un ralentissement notable. L'explication de ces faits me paraît devoir être rapportée à la solubilité plus ou moins grande du sulfate de zinc dans les diverses solutions salines.

Action de l'acide sulfureux dissous. — Le zinc se dissout sans dégagement de gaz dans la solution aqueuse d'acide sulfureux, en donnant du sulfite de zinc et de l'acide hydrosulfureux très instable (Schützenberger, *Ann. de chimie et de phys.* [4], XX, 351).

D'après Geitner, si l'on chauffe à 200 degrés en tube scellé du zinc avec une solution d'acide sulfureux, il y a dépôt de soufre et formation de sulfure et de sulfate de zinc.

Action de l'acide azotique. — L'acide azotique concentré agit très vivement sur le zinc : il se produit du bioxyde et du protoxyde d'azote, la composition du gaz dégagé variant avec la concentration de l'acide. Si ce dernier est très étendu, le métal se dissout sans aucun dégagement de gaz : il se produit du nitrate de zinc et du nitrate d'ammoniaque.

Action des alcalis. — Le zinc se dissout dans les solutions alcalines ; il se dégage de l'hydrogène et la liqueur contient une combinaison soluble d'oxyde de zinc et d'alcali :

$$Zn + KO,HO = ZnO,KO + H.$$

La réaction est plus lente qu'avec les acides ; mais elle est de la même façon rendue beaucoup plus active, si le zinc est au contact de métaux moins attaquables dans ces conditions, par exemple du fer, du platine, du cuivre.

En présence de l'acide carbonique de l'air, il se forme dans ces conditions du carbonate de zinc insoluble. D'après Vogel, du zinc exposé à l'air sous de l'eau contenant 1/300 de potasse caustique, se couvre de feuillets blancs de carbonates, mais la liqueur ne contient pas du tout de zinc.

Action des solutions salines. — L'action du zinc sur les solutions salines est déterminée principalemeut par sa grande oxydabilité ; elle se ramène à trois modes principaux :

1° Le métal est précipité, le zinc se substituant à lui dans le sel : le type nous est offert par le sulfate de cuivre ;

2° Le zinc s'oxyde en ramenant le sel à un minimum d'oxydation, par exemple pour le chlorure ferrique ;

3° Le zinc agit seulement sur l'eau du dissolvant, qu'il décompose avec dégagement d'hydrogène, l'action continuant parce que l'oxyde formé se dissout dans la liqueur.

1° *Précipitation du métal.* — Le zinc précipite un grand nombre de métaux de leurs solutions salines. C'est ce qui arrive avec tous les métaux qui suivent :

Arsenic.	Cadmium.
Antimoine.	Indium.
Bismuth.	Étain.
Tellure.	Plomb.
Argent.	Fer.
Or.	Cobalt.
Platine.	Nickel.
Palladium.	Cuivre.
Rhodium.	Mercure.
Iridium.	Osmium.

Ce fait n'est pas absolu, et parfois on observe une marche inverse du phénomène. D'après Böttger, une lame de cuivre plongée dans une dissolution de zinc dans le chlorhydrate d'ammoniaque en présence d'un excès de zinc, se recouvre aussitôt d'une pellicule grisâtre de zinc métallique réduit; le cuivre se dissout dans la liqueur qui bleuit.

2° *Réduction du sel.* — Le zinc agit comme réducteur sur les sels métalliques au maximum d'oxydation. Les sels ferriques sont ramenés à l'état de sels ferreux, les sels stanniques à l'état de sels stanneux. Il réduit les acides chromique, permanganique, molybdique, tungstique.

La poudre de zinc agit de la sorte avec une activité très grande, et son usage a été recommandé dans l'analyse chimique pour ramener le fer au minimum d'oxydation dans les solutions (T. M. Brown, *Iron*, 1878, p. 361).

Le zinc agit sur les azotates pour les ramener d'abord à l'état d'azotites, puis à l'état d'ammoniaque.

3° *Action du dissolvant.* — Ainsi qu'on l'a vu précédemment, le zinc décompose l'eau pure dès la température ordinaire; mais cette action est aussitôt limitée par la formation d'une gaine protectrice d'oxyde qui protège le métal. Il n'en est plus de même en présence de beaucoup de solutions salines: l'oxyde formé se dissout au fur et à mesure, en donnant des sels doubles solubles, et l'attaque se poursuit indéfiniment, si on renouvelle la solution au contact.

Les sels alcalins qui forment tous avec le zinc des sels doubles, dissolvent ainsi le métal en dégageant de l'hydrogène.

Par exemple le chlorure de sodium attaque lentement le zinc, en donnant de l'hydrogène; il se forme du chlorure double de sodium et de zinc, en même temps que de l'oxyde de zinc insoluble (Siersch, *Wien Akad. Berichte*, LV [2], 97).

L'eau de mer attaque le zinc beaucoup mieux que l'eau pure. D'après Calvert et Johnson (*Chemical News*, XI, 171), 1 mètre carré de zinc maintenu pendant un mois au contact de 100 litres d'eau de mer, a perdu $5^{gr},86$. 1 mètre carré de fer galvanisé a dans es mêmes conditions perdu seulement $1^{gr},12$.

Le laiton, qui est un alliage de cuivre et de zinc, se trouve également attaqué: la perte de poids qui est à peu près trois fois plus petite qu'avec le zinc pur, porte presque exclusivement sur le zinc de l'alliage. Dans la mer, l'attaque est plus rapide à cause de l'action mécanique que l'agitation des eaux exerce sur la surface.

Le chlorure de potassium, le sulfate de potasse se comportent de la même manière, et corrodent le zinc assez vite.

Les azotates alcalins, le phosphate de soude, les carbonates alcalins, le sulfate de magnésie agissent beaucoup plus lentement (A. J. C. Snyders, *Deutsche Chem. Gesell.*, XI, 936).

Les sels ammoniacaux dissolvent assez bien le zinc même à froid, plus rapidement à chaud, avec production de sels ammoniacaux solubles. Par exemple, le chlorhydrate d'ammoniaque donne de l'oxygène et un chlorure ammoniacal $ZnCl,AzH^3$ (Lorin, *Comptes rendus*, LX, 745).

La réaction peut être dans certains cas déterminée par la production de sels basiques.

D'après Lœve, une solution d'alun est attaquée par le zinc avec départ d'hydrogène et formation de sulfate basique d'alumine et de sulfate double de potasse et de zinc.

Un effet semblable accompagne le plus souvent la précipitation du cuivre par le zinc : d'après Lothar-Meyer, il y a quelquefois dégagement d'hydrogène et production d'un sulfate de zinc basique.

Action des oxydes. — Le zinc qui dégage 43 calories en se combinant avec l'oxygène, réduit un très grand nombre d'oxydes formés avec moins de chaleur.

Au rouge, l'acide carbonique est réduit et ramené à l'état d'oxyde de carbone.

L'acide arsénieux chauffé avec du zinc, lui cède son oxygène, et l'arsenic mis en liberté donne un arséniure avec le reste du métal (Bergmann) : la réaction est très vive et même explosive, si l'on chauffe ensemble 2 parties de tournure de zinc et 1 partie d'acide arsénieux (Geblen).

Il en est de même de l'acide arsénique.

Le zinc se comporterait de la même manière avec la plupart des oxydes métalliques proprement dits, le métal mis en liberté donnant un alliage avec le zinc excédant.

Action des sulfures. — Le zinc enlève le soufre à un grand nombre de sulfures.

L'acide sulfhydrique attaque le zinc même à la température ordinaire, mais l'action s'arrête à cause de l'imperméabilité du sulfure produit.

Avec les vapeurs de sulfure de carbone, la sulfuration du zinc est très vive, si l'on se sert de la poudre de zinc. D'après Schwarz (*Deutsche Chem. Gesell.*, XV, 2505), la masse devient incandescente, en donnant du sulfure de zinc et du charbon.

Un mélange de vapeurs de sulfure de carbone et d'acide sulfhydrique agit de même, en dégageant de l'hydrogène et du méthane.

Un mélange de vapeurs de sulfure de carbone et de gaz ammoniac donne du sulfure de zinc, de l'hydrogène, en même temps que du cyanhydrate d'ammoniaque.

Le zinc chauffé avec du cinabre, se sulfure avec explosion : le mercure est entièrement volatilisé. Des copeaux de zinc mêlés avec du polysulfure de potassium, et chauffés, se sulfurent également avec une explosion très vive (Berzelius).

Action des chlorures, bromures, iodures, fluorures. — Le zinc réduit un grand nombre de chlorures, bromures, iodures, fluorures, surtout à température élevée.

Le chlorure mercurique est réduit avec facilité; on prépare facilement le chlorure de zinc par la distillation d'un mélange de 2 parties de sublimé corrosif et de 1 partie de limaille de zinc.

Le chlorure de silicium est réduit par la vapeur de zinc au rouge vif (Beketoff, *Ann. der Chemie und Pharm.*, CX, 374).

Il en est de même du chlorure double de zirconium et de sodium (L. Troost, *Comptes rendus*, LXI, 109).

Le chlorure double de sodium et d'aluminium est également réduit par le zinc au rouge : cette propriété permettrait de substituer le zinc au sodium dans la préparation industrielle de l'aluminium ; mais on obtiendrait ainsi un alliage des deux métaux (Basset, *Génie industriel.* [*d'Armengaud*], 1864 ; Dullo, *Bull. de la Soc. chim.* [2], V, 472).

USAGES DU ZINC.

Le zinc ne s'altère dans l'air qu'avec une extrême lenteur ; c'est d'ailleurs un métal assez dur, qui peut être réduit en feuilles très minces. Aussi est-il employé très fréquemment à cet état pour la fabrication d'ustensiles domestiques, pour la couverture des toits, pour les gouttières.

Il doit cependant être proscrit des vases culinaires, car il est facilement attaqué, surtout à chaud, par le sel de cuisine, par l'acide acétique, et les sels de zinc ainsi formés dans les aliments ont une saveur styptique très désagréable au goût, en même temps que des propriétés toxiques assez actives (voy. *Sels de zinc*).

La facilité avec laquelle on peut le mouler, permet de s'en servir pour divers objets d'ornementation qui, recouverts de vernis spéciaux, ou dorés sur couche de cuivre par les procédés galvanoplastiques, imitent les bronzes d'art.

La fabrication du fer galvanisé, celle du laiton, du maillechort et de divers bronzes, emploient annuellement des quantités considérables de zinc. La désargentation du plomb par les procédés de Pattinson, est basée sur l'emploi du zinc (voy. MÉTALLURGIE DU PLOMB, *Encyclopédie*, t. V).

L'activité chimique du zinc est utilisée dans les piles et les appareils galvanoplastiques.

On se sert du zinc avec avantage pour empêcher les incrustations dans les chaudières à vapeur. Il suffit de quelques feuilles de zinc plongeant dans l'eau des chaudières pour supprimer l'adhérence des tartres. Il se produit là une véritable action électrolytique, le zinc se dissout, et les matières salines se déposent en poussière, soit en eau de rivière, soit même en eau de mer. (P. Lesueur, *Ann. de chimie et de phys.*, 5ᵉ sér., t. VI, p. 136).

La préparation du blanc de zinc, et des couleurs dérivées, consomme beaucoup de zinc (pour plus de détails sur les usages du zinc, voy. MÉTALLURGIE DU ZINC, *Encyclopédie chimique*, t. V).

Dans les laboratoires, le zinc est employé pour préparer l'hydrogène ; on utilise très fréquemment en chimie organique les propriétés réductrices de ce métal.

Le gris de zinc ou *tuthie* convient tout particulièrement pour cet usage : l'industrie chimique en emploie une certaine quantité pour la réduction de l'indigo en présence de la chaux, pour la préparation des hydrosulfites.

Les artificiers s'en servent pour quelques compositions pyrotechniques.

L'emploi du gris de zinc a été recommandé pour la peinture à l'huile : la couche grise obtenue résiste très bien aux divers agents atmosphériques, elle paraît convenir pour les doublages en cuivre des vaisseaux.

ÉQUIVALENT ET POIDS ATOMIQUE.

Gay-Lussac détermina l'équivalent du zinc en attaquant par l'acide nitrique un poids connu de métal, calcinant le nitrate et pesant l'oxyde obtenu. Il opéra aussi en dissolvant le zinc dans l'acide sulfurique étendu et mesurant le volume d'hydrogène dégagé. Ces deux méthodes le conduisirent en moyenne au nombre 32,78, l'équivalent de l'oxygène étant 8.

Berzelius, par la première méthode, trouva un nombre très voisin, 32,79.

Jacquelain, en décomposant par la chaleur le nitrate ou le sulfate (*Ann. de chimie et de phys.*, 3e sér., t. VII, p. 189), obtint 33,12.

Favre mesura le volume d'hydrogène dégagé par l'attaque de l'acide chlorhydrique; ce procédé et aussi l'analyse de l'oxalate de zinc lui donnèrent le nombre 33 (*Ann. de chimie et de phys.*, 3e série, t. X, p. 163).

Pelouze, en analysant le lactate anhydre, trouva 32,5.

Erdmann reprit la même recherche en oxydant le zinc par le nitre, et pesant l'oxyde formé, et aussi en réduisant un poids connu d'oxyde de zinc pur, par le charbon de sucre dans un courant d'hydrogène. Il obtint des valeurs comprises entre 32,50 et 32,55, moyenne : 32,52 (*Ann. der Chemie und Pharm.*, t. L, p. 435).

H. Baubigny se sert du sulfate de zinc pur : un poids connu de ce sel, desséché à 440 degrés, est chauffé à la température de fusion de l'or, et ainsi transformé en oxyde. Il trouve ainsi que l'équivalent du soufre étant 16, celui du zinc est 32,667 (*Comptes rendus*, t. XCVII, 1883, p. 906).

C. Marignac a fait observer récemment que les méthodes basées sur la décomposition du nitrate de zinc fournissent un résultat trop faible, l'oxyde se trouvant légèrement dissocié aux températures qui doivent être atteintes. Il s'est servi du sel double ZnCl,KCl, pour déterminer l'équivalent du zinc, et a obtenu ainsi 32,65 et 32,665, comme moyennes de deux séries d'expériences (*Arch. des sciences phys. et nat.*, 3e sér., t. X, p. 5 et 193).

Nous résumons dans le tableau suivant les divers nombres obtenus :

Gay-Lussac	32,78
Berzelius	32,79
Pelouse	32,50
Jacquelain	33,12
Favre	33,00
Erdmann	32,52
H. Baubigny	32,67
C. Marignac	32,66

Nous adopterons pour l'équivalent :

32,66.

Le poids atomique du zinc a une valeur double :

65,32.

BIBLIOGRAPHIE

HISTORIQUE, ÉTAT NATUREL.

BECKMANN. — *Histoire des inventions*. Londres, 1814, III, 91.
BERGMANN. — *De mineris zinci*. Opusc. 2.
BRAUN. — Viola calaminaria. *Ann. Pogg.*, XCII, 175.
DIEULAFAIT. — État naturel du zinc. *Ann. de chim. et de phys.*, 1880 [5], XXI, 256.
FORCHHAMMER. — Etat naturel dans les végétaux. *Phil. Trans.*, CLV, 203.
FUCHS. — *Geschichte des Zinks, in Absicht seines Verhaltens gegen andere Körper*. 1788, Erfurth.
GENTH. — Analyse de monnaies antiques. *Jahresberichte*, 1859, 103.
FR. GŒBEL. — Monnaies antiques. *Ueber den Einfluss der Chemie... Erlangen*, 1849, 29.
HENCKEL. — *Pyretologia oder Kies Historia*, 1725.
LECHARTIER et BELLAMY. — Etat naturel. *Comptes rendus*, 1877.
VON LENSBERG. — Industrie du zinc en 1881. *Dinglers polytechniches Journal*, CCXLVI, 346.
J. PERCY. — Traité de métallurgie (traduction française). 1867, I, Introduction et V, 403.
J. A. PHILIPPS. — Monnaies antiques. *Quart. Journ. de la Soc. chim. de Londres*, 1852, IV, 252.
PHIPSON. — Zinc natif. *Comptes rendus*, LV, 218.
PLINE. — Œuvres complètes, livre XXXIV.
RICHARDSON. — Houilles zincifères. *Jahresberichte*, 1848, 1120.
WATSON. — *Essais chimiques*, 1786, IV, 2.
ZIPPE. — *Geschichte der Metalle*. Wien, 1857, 241.

PRÉPARATION, COMPOSITION, PURIFICATION DU ZINC.

ALDENDORFF. — Gris de zinc. *Ann. de Poggend.*, CXXVIII, 466.
BONNET et SCHWAKE. — Purification du zinc. *Ann. der Chem. und Pharm.*, IX, 184.
DULONG. — Purification. *Ann. de chim. et de phys.*, XV, 388.
ELLIOT et STORER. — Composition. *Répert. de chim. appl.*, II, 361 ; *Chem. Centralblatt*, 1860, 932.
FISCHER. — Gaz des fours à zinc. *Dinglers Polytechn. Journal*, CCXXXVII, 387.
CUNNING. — Purification. *Jahresberichte*, 1868, 238.
HIMLY. — Analyses de zincs du commerce. *Untersuchungen und Arbeiten aus dem Universitäts laboratorium in Kiel*, 1878, 5.
KARSTEN. — Impuretés du zinc. *Karstens. Arch.*, 1842, XVI, 597.
JACQUELAIN. — Composition, distillation. *Comptes rendus*, XIV, 636. *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 177.
L. LHÔTE. — Composition et purification partielle. *Comptes rendus* XCVIII, 1884, 1491.
MEILLET. — Purification. *Journal de pharm.*, XXVII, 625.
MENTZEL. — Composition. *Karstens Arch.* 1829, I, 416.
W. MERTON. — Purification industrielle. *Dinglers Polytechn. Journal*, CCXLV, 453.
V. MEYERS. — Electrolyse. *Comptes rendus*, LXXIV, 198.
VON PUFAHL. — Zincs argentifères. *Berg und Hüttenmänn. Zeitung*, 1882, 63.
SCHAUFFELE. — Composition. *Jahresberichte*, 1850, 320.
SELMI. — Purification. *Eco industriale*, II, 352.
VOGEL. — Composition. *Schweiggers Journ.*, XI, 408.
WITTSTEIN. — Purification. *Répertoire*, LXI, 220.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU ZINC.

BÈDE. — Chaleur spécifique. *Mémoires de l'Acad. de Belg.*, XXVII.
R. BENOIT. — Résistance électrique. *N. Arch. de Philos. Nat.*, LI, 284.

BOLLEY. — Structure, densité. *Ann. der Chemie und Pharm.*, XCV, 294.
BOSE. — Résistance électrique. *Ann. de Pogg.*, CXV, 353.
BUFF. — Elasticité. *Ann. de Pogg. Jubelband*, 349.
CALVERT et JOHNSON. — Dilatation, conductibilité. *Repert. British. Assoc.*, 1858 ; *Chem. News*, III.
CENTNER. — Densité du zinc liquide. *Civilingen.*, IX, 219, 1864.
W. CHANDLER ROBERTS et TH. WRIGHTSON. — Densité du zinc liquide. *Nature*, XXIV, 1881, 470 ; *Philos. Mag.* [5], XIII, 360 ; *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXX, 174.
COOKE. — Alliage de zinc et arsenic. *Journal américain des sciences et des arts*, 1861, XXXI.
E. DEMARÇAY. — Tension de vapeur du zinc solide. *Comptes rendus*, 1882, XCV, 183.
J. C. DOUGLAS. — Cri du zinc. *Chem. News*, XLIII, 203.
FARADAY. — Diamagnétisme. *Philos. Trans.*, 1846, 41.
FIZEAU. — Dilatation. *Comptes rendus*, LXVIII, 1125.
GUYTON de MORVEAU. — Elasticité. *Ann. de chim. et de phys.* [1], LXXI, 191.
HUGUENY. — Dureté. *Recherches expérimentales sur la dureté des corps el spécialement sur celle des métaux.* Strasbourg, 1865.
KALISCHER. — Structure. *Carls Repertorium*, 1882, 193.
KARSTEN. — Influence des métaux étrangers sur l'élasticité et la dureté du zinc. *Kartens Arch.*, 1842, XVI.
LAURENT et HOLMS. — Cristallisation. *Ann. de chim. et de phys.*, LX, 333.
MARX. — Densité du zinc liquide. *Schweiger. S. Jahrb. Ch. und Ph.*, LVIII, 454, 1830.
MASSON. — Elasticité. *Ann. de chim. et de phys.* [3], III, 451.
MATTHIESSEN. — Densité. *Philos. Trans.*, 1859, 163 ; Résistance électrique. *Jahresber.*, 1858, 108.
MENTZEL. — Malléabilité. *Karstens Arch.*, 1829, I, 416.
NICKLÈS. — Cristallisation. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXII, 37.
F. NIES et A. WINKELMANN. — Densité du zinc au point de fusion. *Ann. de Pogg.* (N. F.), 1881, XIII, 43.
NÖGGERATH. — Cristallisation. *Ann. de Pogg.*, XXXIX, 324.
PELLAT. — Forces électromotrices de contact. *Ann. de chim. el de phys.* [5], XXIV, 5, 1881.
PERSON. — Chaleur de fusion. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXIV, 136.
PLATTNER. — Cristallisation. *Berg und Hüttenmann. Zeitung*, 1853, 14.
POUCHET. — Densité solide. *Ann. de chim. et de phys.* [1], XXVII, 104.
G. QUINCKE. — Capillarité du zinc liquide. *Ann. de Pogg.*, CXXXV, 621.
C. F. RAMMELSBERG. — Structure, densité. *Monatsber. Berl. Akad.*, 1880, 225 ; Propriétés physiques. *Handbuch der Kryst. Phys. Chemie*, 1881, 186.
RÉAUMUR. — Densité liquide. *Mémoires de math. et de phy.s*, 273, 1726.
RIETH et BEILSTEIN. — Alliage de zinc et sodium. *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXXVI, 248.
RIEMSDYK. — Fusion. *Chem. News*, XX, 32.
L. DE LA RIVE. — Résistance du zinc liquide. *Comptes rendus*, 1863, LVII, 698.
G. ROSE. — Forme cristalline. *Ann. de Pogg.*, LXXXIII, 129 ; LXXXV, 293 ; CVII, 448.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. — Point d'ébullition. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LVIII, 257.
STOLBA. — Cristallisation. *Journal für praktische Chemie*, LXXXIX, 122 ; *Jahresberichte*, 1863, 236 ; 1865, 161.
STORER. — Alliages de cuivre et zinc. *Mem. of the Amer. Acad.* (New. ser.), VIII, 27 ; *Chem. Centralblatt*, 1861, 279.
C. SYLVESTER. et C. HOBSON. — Laminage du zinc. *Gilberts Ann.*, XXIV, 404 ; *Abrégé des brevets relatifs aux métaux et aux alliages*, 1861, 39.
L. TROOST. — Point d'ébullition du zinc. *Comptes rendus*, XCIV.
J. VIOLLE. — Point d'ébullition du zinc. *Compt. rendus*, 1882, XCIV, 720.
WARREN DE LA RUE. — Cristaux de zinc. *Philos. Mag.*, XXVII, 270.
WEINHOLD. — Chaleur spécifique. *Ann. de Pogg.*, CXLIX, 213.
WERTHEIM. — Elasticité. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XII, 385.
WIEDEMANN. — Conductibilité calorifique. *Ann. de Pogg.*, XCV, 337 ; CVIII, 397.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES, USAGES, ÉQUIVALENT DU ZINC.

D'ALMEIDA. — Attaque du zinc pur par les acides. *Inst.*, 1861, 58.
BASSET. — Réduction du chlorure d'aluminium et de sodium par le zinc. *Génie industriel d'Armengaud*, 1864.

H. Baubigny. — Equivalent. *Comptes rendus*, XCVII, 1883, 906.
Beketoff. — Réduction par le zinc du chlorure de silicium. *Ann. der Chemie und Pharm.*, CX, 374 ; *Bull. de la Soc. chim.*, 1859, 22.
M. Berthelot. — Influence de la pression sur l'attaque du zinc par les acides. *Ann. de chimie et de phys.* (4), XVIII.
Bolley. — Attaque du zinc par les acides. *Ann. der Chemie und Pharm.*, XCV, 294.
Bonsdorff. — Action de l'acide carbonique de l'air. *Ann. de Pogg.*, XLII, 325. *Répertoire de chim. ind. et appl.*, 1838, IV, 165.
Boutigny. — Action de l'eau. *Ann. d'hyg. publ.*, XVII, 290.
T. M. Brown. — Emploi du zinc comme réducteur des sels de fer au maximum. *Iron*, 1878, 361.
L. Cailletet. — Influence de la pression sur l'action des acides étendus. *Comptes rendus*, LXVIII, 395.
Ch. Calvert et R. Johnson. — Action de l'acide sulfurique. *Journal of Chem. Soc.* [2], IV, 435.
Cooke. — Action de l'eau. *Jahresberichte*, 1854, 359.
J. Davy. — Action de l'eau. *N. Edimb. J.*, XVII, 47.
A. Ditte. — Chaleur de combustion. *Comptes rendus*, LXXII, 765 et 858.
Dullo. — Réduction du chlorure d'aluminium. *Bull. de la Soc. chim.* [2], V, 472.
Erdmann. — Equivalent. *Ann. der Chem. und Pharm.*, L, 435. *Berz. Jahresberichte*, XXIV, 131.
Fabroni. — Oxydation au contact du cuivre. *Gilberts Ann.*., IV, 428.
Favre. — Equivalent. *Ann. de chim. et de phys.* [3], X, 163.
Fischer. — Précipitation des métaux par le zinc. *Verhältniss der chem. Verwandschaft zur galv. Elect.*, 1830.
Fourcroy et Vauquelin. — Action du chlorate de potasse. *Ann. de chim. et de phys.* [1], XXI, 237.
Henrici. — Attaque par les acides en présence du cuivre. *Ann. de Pogg.*, LXXIX, 571
Jacquelain. — Equivalent. *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 189.
Joannis. — Chaleur de formation du cyanure. *Thèse de doctorat*, Paris, 1882.
Karsten. — Action des acides. *Journal für prakt. Chemie*, XVI, 380.
Langlois. — Action de la potasse. *Journal de pharm.* [4], II, 320.
Lavoisier. — Oxydation du zinc. *Ann. de chim. et de phys.* [1], I, 30.
P. Lesueur. — Emploi du zinc comme désincrustant. *Ann. de chim. et de phys.* [5], VI, 136.
Lorin. — Action du chlorhydrate d'ammoniaque. *Comptes rendus*, LX, 745.
C. Marignac. — Equivalent. *Arch. des sciences phys. et nat.* [3], X, 5 et 193 ; *Ann. de chim. et de phys.* [6], I, 309, 1884.
Millon. — Action des acides. *Comptes rendus*, 1845, XXI, 37.
Quincke. — Influence de la pression sur l'action des acides. *Ann. de Pogg.*, février 1877, 169.
M. Pattison Muir et C. Robbs. — Action de l'acide sulfurique. *Chem. News*, XCV, 69.
Pettenkofer. — Toitures de zinc. *Jahresberischte*, 1856, 788.
Priestley. — Oxydation au contact du cuivre. *Recherches*, 1780, 119.
V. Regnault. — Action de la vapeur d'eau. *Ann. des mines* [3], IX, 16 ; *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXII, 350.
Reinhold. — Action de l'air au contact du cuivre. *Gilberts Ann.*, 1802, X, 309.
Ritter. — Action de l'air au contact du cuivre. *Gilberts Ann.* 1799, II, 81.
De la Rive. — Action des acides sur le zinc distillé. *Ann. de chimie et de phys.*, XLIII, 425.
H. Sainte-Claire Deville. — Analogies du zinc et du magnésium. *Ann. de chimie et de phys.* [3], XLIII, 5 ; Action de la vapeur d'eau. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIII, 377.
H. Sainte-Claire Deville et Caron. — Solubilité du silicium dans le zinc. *Comptes rendus*, XLV, 163 et LVII, 740.
Schönbein. — Action des acides. *Ann. de Pogg.*, XLIII, 17.
Schutzemberger. — Action de l'acide sulfureux dissous. *Ann. de chimie et de phys.* [4], XX 351.
Schwarz. — Action du soufre, du sulfure de carbone. *Deutsche Chemische Gesellschaft*, XV, 2505.
F. Selmi. — Action des solutions salines. *Gazetta chimica*, 1881, 253 ; Action de la solution alcool. de phosphore, etc. *Lincei* [3], II.
Siersch. — Action du chlorure de sodium. *Wien. Akad. Ber.*, LV [2], 97.

A. J. C. SNYDERS. — Action des solutions salines. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, XI, 936.
L. TROOST. — Action réductrice du zinc sur le chlorure double de zirconium et de sodium. *Comptes rendus*, LXI, 109.
VOGEL. — Action de la potasse. *Journal für praktische Chemie*, XIV, 107.
WILSON. — Action sur l'eau. *Cilberts Ann.*, 1803, XIV, 238.
WINKLER. — Solubilité du silicium. *Journal für praktische Chemie*, XC, 193; *Chemisches Centralblatt*, 1864, 775.

OXYDES DE ZINC.

Le zinc donne avec l'oxygène un oxyde parfaitement défini ZnO. Berzelius admettait l'existence d'un sous-oxyde ; Thenard, celle d'un peroxyde, sans doute hydraté.

L'oxyde de zinc se combine avec facilité soit aux acides, soit aux bases même très faibles.

Il existe deux hydrates : ZnO, HO et ZnO, 2HO.

Les combinaisons avec les acides forment les sels de zinc dont les caractères généraux et l'étude particulière seront exposés plus loin dans un chapitre spécial.

Les composés formés avec l'ammoniaque et avec les oxydes métalliques seront décrits après les oxydes proprement dits.

SOUS-OXYDE DE ZINC.

A la température ordinaire, du zinc exposé à l'air se couvre d'une pellicule mince grisâtre qui préserve de l'oxydation les couches profondes du métal.

Le métal, fondu au contact de l'air, s'oxyde promptement à la surface et fournit une poudre grise, qui se transforme bientôt en oxyde blanc, ZnO.

Cette substance grisâtre a été regardée par Berzelius comme un sous-oxyde de zinc : sa présence sur les feuilles de zinc suffit pour ralentir beaucoup sa dissolution dans les acides (*Journ. de chimie de Schweigger*, t. VI, p. 284).

Proust, Davy, Vogel et la plupart des chimistes ont considéré cette matière comme un simple mélange de métal et d'oxyde.

OXYDE DE ZINC.

ZnO = 40,6
ZnO̶ = 81,2

ÉTAT NATUREL.

L'oxyde de zinc anhydre se trouve dans la nature, généralement coloré en rouge par un sesquioxyde de manganèse. On le désigne sous le nom de *zincite, zinc rouge, sterlingite, spartalite.*

Il se rencontre en abondance en Amérique du Nord, dans l'État de New-Jersey,

où il constitue, sous le nom de *minerai rouge*, un excellent minerai de zinc. De beaux échantillons cristallisés y ont été trouvés à Sterling-Hill.

La quantité de manganèse y est fort variable, elle se réduit parfois beaucoup. Blake (*Sill. Amer. J.* [2], XXXI, 371) a trouvé dans un échantillon :

ZnO....................	99,47
Mn^2O^3..............	0,53
	100,00

Quelquefois le poids de l'oxyde manganique atteint 12 pour 100.
Il contient habituellement des traces sensibles d'arsenic (Eliot et Storer).

PRÉPARATION.

L'oxyde de zinc peut être obtenu amorphe ou cristallisé.

Préparation de l'oxyde amorphe. — 1° On l'obtient par oxydation directe du zinc à haute température. Chauffé un peu au-dessus du point de fusion, le métal brûle avec une flamme très éclatante, en donnant un oxyde très léger, qui s'élève sous forme de flocons blancs, autrefois appelés *lana philosophica, pompholix, nihil album.* L'oxydation produit surtout sur la surface fondue une couche blanche épaisse, et, si l'on a soin d'enlever cet oxyde du creuset, au fur et à mesure, la transformation peut être totale.

L'oxyde ainsi obtenu retient des parcelles de métal, on s'en débarrasse par lévigation en l'agitant dans l'eau. Il contient en outre tous les oxydes des métaux étrangers qui souillent le zinc. Aussi convient-il, pour avoir un beau produit, de se servir de zinc distillé (Wittstein).

Cette préparation est réalisée en grand dans l'industrie, l'oxyde obtenu, qu'on appelle *blanc de zinc* ou *fleurs de zinc*, ayant un débouché considérable dans la fabrication des couleurs.

Les détails de la préparation industrielle du blanc de zinc trouveront place dans la MÉTALLURGIE DU ZINC (*Encyclopédie chimique*, t. V, art. de M. Lodin).

2° C'est à ce procédé d'oxydation directe que se rattachent la production de l'oxyde de zinc, dans certaines opérations métallurgiques où l'on traite ce métal ou des minerais qui en contiennent.

Par exemple dans la préparation du laiton, une partie du zinc se volatilise et brûle, en donnant dans les cheminées un dépôt d'oxyde impur qu'on appelle *cadmie*.

Ces cadmies se produisent aussi en assez grande abondance dans les usines à zinc, où une partie du métal échappe à la condensation et s'enflamme. Un dixième du métal est quelquefois ainsi réoxydé.

Le même phénomène se produit dans les hauts fourneaux, alimentés par des minerais de fer mélangés de blende : le zinc, réduit dans le fourneau, brûle au sommet et donne des cadmies de composition variable. Voici la composition

d'un tel dépôt, provenant d'un haut fourneau (Anthon, *Journal für prakt. Chemie*, IX, 4) :

Oxyde de zinc	74,9
Chaux	1,7
Sesquioxyde de fer	13,9
Oxyde de plomb / Oxyde de cadmium	0,8
Silice / Oxyde de cobalt	2,5
Quartz	4,3
Pertes	1,9
Total	100,0

On y trouve souvent de l'oxyde cristallisé.

Cette transformation directe des minerais de zinc en oxyde, a été proposée pour l'industrie du blanc de zinc. Les minerais pauvres, mélangés avec du charbon, sont chauffés dans un four à vent : les vapeurs de zinc brûlent à mesure qu'elles se dégagent (Darlington, *Chem. Centralblatt*, 1863, 957).

3° On peut obtenir l'oxyde de zinc anhydre et amorphe, en calcinant l'hydrate de zinc précipité, ou un sel de zinc à acide volatil, carbonate, nitrate. C'est le procédé qui doit être employé pour préparer l'oxyde pur.

On se sert avec avantage du carbonate, de la manière suivante. On prépare d'abord une dissolution de sulfate de zinc pur, soit en dissolvant du métal pur dans l'acide sulfurique étendu, soit plutôt en purifiant le sulfate de zinc ordinaire, comme il sera indiqué ultérieurement (voy. *Sulfate de zinc*).

On fait bouillir une solution aqueuse de carbonate de soude pur (9 parties de cristaux pour 2 parties de métal dissous), puis dans la liqueur bouillante, on fait couler en mince filet la dissolution zincique. Le carbonate qui se forme dans ces conditions, se lave bien, d'abord par décantation, ensuite sur un filtre. Il ne contient ni soude, ni acide sulfurique (Schindler). Ce précipité, séché, est doucement chauffé au rouge dans un creuset de terre couvert.

Il faut éviter de verser le carbonate dans le sulfate de zinc bouillant : on formerait ainsi un carbonate basique difficile à purifier.

D'après Wackenroder, même avec les précautions indiquées, le précipité retient toujours un peu d'acide sulfurique et de soude.

On obtient un oxyde de zinc très pur en précipitant par le carbonate d'ammoniaque pur du nitrate de zinc pur, et chauffant le précipité jusqu'au rouge.

4° L'oxyde de zinc peut être préparé par voie sèche à partir du sulfate en chauffant au rouge un mélange de parties égales de sulfate de zinc et de carbonate de soude calciné. La masse est reprise par l'eau, qui dissout le sulfate de potasse formé et laisse l'oxyde de zinc insoluble.

Ce procédé peut être appliqué industriellement pour l'utilisation des sulfates de zinc (Brunner, *Dinglers Polyt. Journ.*, CL, 376).

Préparation de l'oxyde cristallisé. — L'oxyde de zinc s'obtient cristallisé soit par sublimation, soit par formation lente.

1° On obtient des prismes hexagonaux en chauffant au rouge blanc de l'oxyde amorphe dans un courant d'oxygène : l'oxyde, légèrement volatil à très haute température, se sublime dans les parties moins chaudes du tube (Sidot, *Comptes rendus*, LXIX, 202).

2° H. Sainte-Claire Deville a obtenu de beaux cristaux en chauffant l'oxyde amorphe au rouge vif dans un courant lent d'hydrogène.

Les cristaux se déposent sur les parois moins chaudes du tube. Si le courant d'hydrogène est rapide, on a, au lieu d'oxyde, du zinc métallique : cette circonstance montre que le transport d'oxyde ne résulte pas d'une simple sublimation.

Aux températures élevées, l'oxyde de zinc est réduit par l'hydrogène : le métal, entraîné par la vapeur d'eau formée, décompose celle-ci un peu plus loin en redonnant des cristaux d'oxyde. Si le courant est rapide, le zinc se trouve entraîné presque totalement dans les parties plus froides du tube, où il peut échapper à l'oxydation complète (*Ann. de chimie et de phys.* [3], XLIII, 477).

3° On obtient de l'oxyde de zinc cristallisé en dirigeant un courant de vapeur d'eau sur du zinc chauffé au rouge. Si la température est très élevée, le tube se tapisse de petits cristaux vitreux ; si la température est moindre, le zinc fondu se recouvre de jolis petits cristaux d'oxyde (Regnault, *Ann. des Mines* [3], IX, 16).

C'est à une production du même ordre qu'il faut sans doute rapporter la formation d'oxyde cristallisé, observée par Laurent et Holms, dans le col des cornues où on distille le zinc (*Ann. de chim. et de phys.*, XL, 333), et aussi la production de prismes hexagonaux jaunâtres dans les cadmies, surtout à la partie supérieure des fours à zinc.

4° On peut arriver à l'oxyde cristallisé en chauffant au rouge vif du chlorure de zinc dans un courant de vapeur d'eau (Daubrée, *Comptes rendus*, XXXIX, 202).

5° D'après G. Brügelmann, on obtient des pyramides hexagonales d'oxyde, en calcinant fortement l'azotate de zinc (*Ann. de Pogg.*, *Neue Folge*, II, 466, et IV, 277).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Oxyde amorphe. — L'oxyde de zinc amorphe a une couleur blanche, légèrement jaunâtre quand il contient des traces de fer.

Chauffé, il devient jaune-citron, sans que ce changement de teinte corresponde à aucun phénomène chimique. Vogel a constaté qu'il n'y avait alors ni absorption d'oxygène, ni perte d'une certaine quantité de ce gaz.

D'ailleurs l'oxyde redevient parfaitement blanc quand on le refroidit.

Cette coloration jaune, qui subsiste à froid, pour les oxydes impurs, se produit toujours, même avec les oxydes les plus purs : elle est d'autant plus marquée que le produit est plus spongieux.

D'après Schindler et Diesel (*Pharm. Cent.*, 1851, 958), l'oxyde chauffé sur une lame de platine, à très haute température, redevient tout à fait blanc.

L'oxyde de zinc, chauffé au rouge vif, devient phosphorescent et répand dans l'obscurité une lueur bleuâtre, pendant un temps assez long (Berzelius).

Il est infusible et peu volatil. Berthier pensait qu'il est absolument fixe; la plupart des chimistes admettent qu'il se volatilise lentement à très haute température. La préparation de l'oxyde cristallisé par le procédé Sidot confirme cette opinion. D'après Percy (*Traité de métallurgie*, t. V, 424), de l'oxyde de zinc pur chauffé dans un creuset de platine, dans un moufle à atmosphère oxydante, jusqu'au ramollissement de la porcelaine, perdit pour 100 parties 0,61. Le platine avait été légèrement attaqué. Peut-être la volatilisation de l'oxyde est-elle accompagnée de sa dissociation?

La densité de l'oxyde amorphe est de 5,47 (G. Brügelmann).

Oxyde cristallisé. — La zincite, ou oxyde naturel, se présente d'ordinaire sous forme de masses cristallines rouge-hyacinthe, donnant une poussière orange et offrant fréquemment un éclat adamantin. Sa dureté varie de 4 à 4,5 (échelle de Mohs). Elle présente des clivages qui se rapportent à un prisme hexagonal régulier, les uns parallèles aux faces des prismes, l'autre perpendiculaire.

Les cristaux trouvés dans les cadmies, ainsi que les cristaux artificiels des laboratoires, sont beaucoup plus nets que les cristaux naturels : ils cristallisent de même dans le système hexagonal.

Les formes les plus fréquentes sont les doubles pyramides hexagonales :

$$b^{5/8},\ b^{1},\ b^{5/2},\ b^{5/3},$$

combinées avec la base p, et les prismes hexagonaux :

$$m,\ h^{1}.$$

Il y a aussi quelquefois un didodécaèdre :

$$S = b^{1/3},\ b^{1},\ h^{1/3}.$$

Angles observés :

$b^{1} : b^{1}$ (sommet).... $= 127^{\circ}\ 43'$ (G. Rose).
$= 127^{\circ}\ 42',5$ (Schabus).
$= 127^{\circ}\ 48'$ (Von Rath).

Rapport des axes :

$$a : c = 1 : 1{,}6034 = 0{,}62366 : 1 \quad \text{(Von Rath).}$$

Angles calculés :

	degrés.	
$p : b^{1}$....	$=$ 118,22	(observé $= 117^{\circ},59'$)
(côté) $b^{1} : b^{1}$...	$=$ 123,16	
$b^{5/2} : b^{5/2}$	$=$ (sommet).... 145,22	

	= (côté).......	73,4
$b^{5/3}$: $b^{5/3}$	= (sommet)....	136,22
	= (côté).......	96,2
$b^{5/8}$: $b^{5/8}$	= (sommet)....	123,26
	= (côté).......	142,46

La figure 1 représente un cristal trouvé dans les cadmies, d'après Von Rath; la figure 2 figure une macle décrite par le même auteur.

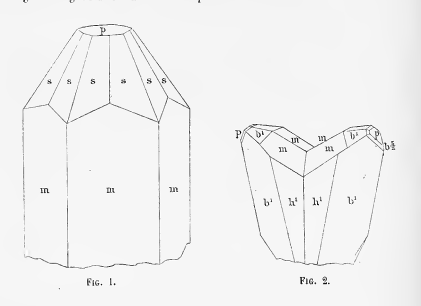


FIG. 1. FIG. 2.

Il y a des clivages selon m et p.

Rose a fait observer que la pyramide hexagonale principale b^1 de l'oxyde de zinc est extrêmement voisine d'une des pyramides secondaires du corindon et du fer oligiste, de telle manière que l'on peut regarder cet oxyde comme isomorphe de l'alumine, du sesquioxyde de fer et du sesquioxyde de chrome.

L'oxyde de zinc cristallisé est jaune ; la zincite est habituellement rouge-hyacinthe.

La densité de l'oxyde cristallisé a été mesurée par un grand nombre d'observateurs ; elle est :

Cristaux des cadmies..	5,60........	(Boullay).
	5,734.......	(Karsten).
	5,607 à 5,657	(Brooks).
	6,00 à 6,2..	(Vernon).
Cristaux artificiels....	5,78, à 15°..	(Brügelmann).
Zincite très pure.....	5,684.......	(Blake).

La chaleur spécifique des cristaux d'oxyde est :

0,132 (Naumann).
0,1248 (Regnault).

Ce qui fait pour un équivalent d'oxyde de zinc :

$$ZnO = 40{,}6 \ldots\ldots \quad 5{,}1 \text{ à } 5{,}4.$$

La dilatation des cristaux a été étudiée par Fizeau ; le coefficient de dilatation linéaire est :

Selon l'axe principal............	0,00000316
Perpendiculairement à cet axe.....	0,00000539

Le coefficient de dilatation cubique est:

0,00001394.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Chaleur de formation. — La combustion du zinc dans l'oxygène dégage beaucoup de chaleur. L'évaluation en a été faite en général, en mesurant successivement la chaleur dégagée par la dissolution du zinc, puis de l'oxyde dans l'acide sulfurique étendu : on en déduit la chaleur d'oxydation, connaissant la chaleur de formation de l'eau.

A. Ditte (*Comptes rendus*, LXXII, 765 et 858) a trouvé que tous les oxydes ne se comportaient pas de la même manière. Pour un équivalent dissous dans l'acide sulfurique étendu, la chaleur dégagée fut trouvée :

	Cal.
Oxyde venant du nitrate au rouge sombre.....	+ 9,79
Oxyde venant de l'hydrate à 350°............	+ 10,01
— au rouge sombre....	+ 11,15
— au rouge blanc.....	+ 12,29
Oxyde venant du nitrate au rouge blanc.......	id.

La chaleur de formation varie donc selon l'état ; pour les dernières formes, elle était, d'après Ditte :

$$+ 42^{\text{Cal}},75.$$

Nous adopterons le nombre trouvé par M. Thomsen :

$$Zn + O = ZnO \ (\textit{anhydre}) \ldots\ldots \text{ dégage } + 43^{\text{Cal}},3,$$

pour un équivalent d'oxyde.

C'est beaucoup plus que la formation de l'eau, qui, dans l'état gazeux, donne par équivalent :

$$H + O = HO \ldots\ldots\ldots + 29^{\text{Cal}},1.$$

Action des réducteurs. — L'*hydrogène* ne devra point réduire l'oxyde de zinc; la réaction :

$$ZnO + H = HO + Zn,$$

serait endothermique, elle ne peut se produire d'elle-même, et en effet on ne la constate qu'à des températures très élevées, quand on a atteint les limites de dissociation.

Cette action de l'hydrogène fournissant au rouge blanc un peu de métal et d'eau, avait été signalée par Despretz et observée par Wackenroder et Gmelin. Il faut, pour la constater, se servir d'un tube étroit et d'un courant rapide d'hydrogène. Si le courant est lent et le tube large, on obtient seulement un transport d'oxyde cristallisé (voyez ci-dessus les conclusions de H. Sainte-Claire Deville).

Le *charbon* réduit l'oxyde de zinc au rouge vif, en donnant du zinc métallique volatil et de l'oxyde de carbone (Clément et Desormes) : si l'oxyde de zinc est en excès, il se dégage aussi de l'acide carbonique (Gmelin).

L'*oxyde de carbone* le réduit difficilement en zinc et acide carbonique, à très haute température, et réciproquement le zinc réduit l'acide carbonique en reproduisant l'oxyde (Dulong, Despretz, Müller).

Chauffé au rouge avec du *soufre*, l'oxyde de zinc fournit du sulfure de zinc et de l'acide sulfureux (Despretz, *Ann. de chimie et de physique* [2], XLIII, 228).

Le *chlore* l'attaque au rouge en donnant du chlorure de zinc et de l'oxygène (R. Weber).

Chauffé avec du *phosphore* et de l'eau en tube scellé, il n'est pas attaqué (Oppenheim). Mais, d'après Hvoslef, si l'on dirige des vapeurs de phosphore sur de l'oxyde chauffé au rouge, on obtient un mélange de phosphures, dont l'un est insoluble dans l'acide chlorhydrique, un autre soluble avec dégagement d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable (*Ann. der Chemie und Pharm.*, C, 99).

Le *potassium* le réduit facilement à une température peu élevée, sans donner de réaction violente.

Le *fer* le réduit complètement au rouge, avec mise en liberté du zinc, qui se volatilise (Percy).

Il est réduit énergiquement par un courant voltaïque intense : avec 20 Bunsen, aucun effet ne se produit encore; avec 60 éléments, la décomposition commence. Avec 370, elle est très active, le zinc mis en liberté se volatilise et s'enflamme (Lapschin et Tichanowitsch, *Petersb. Akad. Bull.*, IV, 81).

Combinaisons. — L'oxyde de zinc est une base puissante qui se dissout dans la plupart des acides, en donnant naissance à des sels nombreux et bien définis. Il est insoluble dans l'eau, et, devenu anhydre, ne peut plus se combiner à l'eau, pour former les hydrates. Mais il est soluble dans les solutions aqueuses de potasse, de soude, d'ammoniaque, de carbonate d'ammoniaque.

Il tend également à se combiner avec un grand nombre d'oxydes métalliques, avec lesquels il donne d'ailleurs des sels doubles assez nombreux.

Avec l'acide silicique (sable) ou avec l'acide borique vitreux, il donne au rouge blanc des verres fondus incolores (Percy et Smith, *Métallurgie de Percy*, t. V, 434).

Chauffé avec de l'alumine, il donne dans les mêmes conditions un aluminate grisâtre, très dur, rayant le verre, semblable aux spinelles naturels.

Si l'on fond ensemble, dans un creuset, 1 partie d'oxyde de zinc, et 3 parties de litharge, on obtient une masse jaune cristallisée, très fusible, qui paraît une combinaison des deux oxydes (Berthier, *Traité des Essais*, I, 515).

COMPOSITION.

Je donnerai ici les résultats des analyses de plusieurs chimistes; la plupart ont servi de base à la fixation de l'équivalent du zinc:

	Calculé.	Proust.	Berzelius.	Gay-Lussac.	Jacquelain.	Erdmann.
Zn..... = 65,2	80,25	80,00	80,39	80,38	80,534	80,26
O..... = 16	19,75	20,00	19,61	19,62	19,466	19,74
ZnO... = 81,2	100,00	100,00	100,00	100,00	100,000	100,00

USAGES.

L'oxyde de zinc, ou *blanc de zinc*, est employé dans la peinture à la place de la céruse: il a sur cette dernière l'avantage de ne pas noircir par les émanations d'acide sulfhydrique et de ne pas provoquer d'accidents toxiques pendant sa fabrication et son emploi.

L'idée de cette substitution fut émise, pour la première fois, en 1780, par Courtois, préparateur de chimie à Dijon. Quelque temps après, Guyton de Morveau essaya de la propager (*Mémoires de l'Académie de Dijon*). Une partie des avantages du blanc de zinc disparaissaient cependant, car les huiles siccatives, qui servaient à le délayer, étaient à base d'oxyde de plomb. Un ancien ouvrier, entrepreneur de peinture, Leclaire, surmonta en 1849 cette difficulté, et donna une importance considérable à l'industrie du blanc de zinc. L'huile employée est de l'huile de lin ordinaire, que l'on rend siccative en y ajoutant environ 5 pour 100 d'huile de lin préalablement chauffée pendant huit heures à 200 degrés avec du bioxyde de manganèse, ou un sel de protoxyde de manganèse. (Le borate convient particulièrement.)

La peinture au blanc de zinc, très durable dans l'intérieur des bâtiments, résiste moins bien que la céruse aux intempéries de l'air.

Elle *couvre* moins bien, c'est-à-dire que les couches de cette peinture sont moins opaques et cachent moins une couleur sous-jacente.

Mais ses avantages paraissent l'emporter de beaucoup sur ces légers inconvénients.

HYDRATE D'OXYDE DE ZINC.

$$ZnO,HO = 49,6$$
$$ZnO,H^2O = 99,2$$

Hydrate amorphe. — L'oxyde de zinc anhydre ne s'unit pas directement à l'eau : il est à peu près insoluble dans ce liquide qui n'en dissout que 1/1 000 000 de son poids. Mais on obtient l'hydrate, en précipitant un sel de zinc, par un alcali, en proportions équivalentes.

Pour obtenir un produit pur, on précipite la solution d'un équivalent de nitrate de zinc, par moins d'un équivalent de potasse, et on lave avec soin à l'eau chaude le précipité volumineux blanc ainsi obtenu.

Par une plus grande quantité d'alcali, on aurait un hydrate impur ; de même, si on se servait, au lieu du nitrate, de sulfate ou de chlorure (Bonnet).

Un grand excès de solution alcaline redissoudrait complètement le précipité.

Soumis à la dessiccation à l'air sec, il a la composition représentée par la formule :

$$ZnO,HO.$$

Au rouge, il perd toute son eau.

Il est très soluble dans les acides, dans les alcalis, dans les sels ammoniacaux.

Il absorbe peu à peu l'acide carbonique de l'air.

Hydrate cristallisé. — On l'obtient, en mettant dans une solution aqueuse d'ammoniaque, du zinc au contact du fer, du plomb ou du cuivre. Une action électrolytique lente se produit, avec attaque du zinc : il se dégage de l'hydrogène sur l'autre métal non dissous. Il se dispose peu à peu sur les parois du vase des aiguilles incolores, limpides, d'un éclat vitreux.

On a de très beaux cristaux en plongeant une lame de zinc, entourée d'une spirale de laiton, dans une solution faite tout de suite d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque : au bout de deux ou trois ans, les cristaux ont atteint des dimensions assez considérables, jusqu'à 4 millimètres de long sur 2 millimètres de large.

Ce sont des prismes orthorhombiques, modifiés par les faces tangentes h^1 et g^1, et terminés par les faces d'un octaèdre $b^{1/2}$:

$$m : m = 117^\circ\ 44' \text{ (Nicklès)}$$
$$= 117^\circ\ 30' \text{ (Cornu).}$$

La densité des cristaux est 2,677 (Nicklès).

Ils sont attaqués avec lenteur par les acides et par les alcalis. Au rouge, ils perdent leur eau.

Composition. — Les analyses qui suivent se rapportent à l'hydrate cristallisé, elles sont dues à Schindler et Cornu.

		Calculé.	Schindler.	Cornu.
ZnO.........	= 40,6	81,82	81,62	82,3
HO..........	= 9,0	18,18	18,36	17,7
ZnO,HO.....	= 49,6	100,00	99,98	100,0

DIHYDRATE D'OXYDE DE ZINC.

ZnO,2HO = 58,6
ZnO,2H²O = 117,2

Quand on abandonne pendant un certain temps (au moins une semaine) une solution saturée d'oxyde de zinc dans la soude, contenue dans un flacon bien bouché, il se dépose des octaèdres réguliers incolores d'un éclat adamantin (Bœdeker, *Ann. der Chemie und Pharm.*, XCIV, 358).

Ces cristaux sont sans doute identiques aux octaèdres réguliers obtenus par Becquerel, en laissant séjourner du zinc au contact de cuivre dans une lessive de potasse.

Les octaèdres, arrosés d'eau chaude, perdent leur éclat, sans doute en se transformant en hydrate ZnO,HO.

Leur composition est, d'après Bœdeker, ZnO,2HO.

		Calculé.	Trouvé.
ZnO.........	= 40,6	69,23	70
2HO.........	= 18,0	30,77	30
ZnO,2HO.....	= 58,6	100,00	100

COMBINAISONS DE L'OXYDE DE ZINC AVEC LES OXYDES MÉTALLIQUES.

L'oxyde de zinc est une base énergique, qui donne avec les acides, des sels très bien définis. Mais il peut aussi jouer en quelque sorte le rôle d'acide, car il s'unit facilement aux alcalis, pour fournir de véritables sels, que l'on pourrait appeler *zincates*.

L'oxyde de zinc même anhydre se dissout avec la plus grande facilité dans les alcalis, potasse, soude, ammoniaque. Les zincates alcalins peuvent aussi être obtenus par la dissolution du zinc métallique dans les bases dissoutes : on a vu plus haut que dans ces conditions il se dégage de l'hydrogène. Nous décrirons successivement les zincates de potasse, de soude, d'ammoniaque.

D'après Berzelius, il y aurait aussi des zincates alcalino-terreux.

Nous citerons pour mémoire la combinaison de l'oxyde de zinc avec le protoxyde de cobalt, qui possède une belle coloration verte et est connue sous le nom de vert de Rinmann.

Les minéralogistes décrivent sous la dénomination de zinc hydraté cuprifère, ou *kupferschaum*, une combinaison de protoxyde de cuivre, avec l'hydrate d'oxyde de zinc : cette substance, signalée en Sibérie et en Thuringe, forme des masses cristallines d'un vert-pomme bleuâtre, nacrées, dont les clivages se rapportent à un prisme orthorhombique. Il est possible que ce soit un mélange mal défini.

Les sesquioxydes métalliques donnent avec l'oxyde de zinc des corps parfaitement définis et même cristallisés, qui se rattachent alors à la famille des spinelles.

ZINCATES DE POTASSE.

Dissolution. — Le zinc métallique se dissout lentement dans la potasse caustique, en dégageant de l'hydrogène; l'attaque va plus vite si le zinc est au contact du platine et surtout du fer (Runge, *Ann. de Pogg.*, XVI, 129).

L'oxyde de zinc anhydre se dissout avec lenteur ; au contraire l'oxyde hydraté, surtout l'oxyde précipité, se dissout aisément et abondamment. D'après Bonnet, 2 parties de zinc hydraté se dissolvent dans 5 parties de lessive de potasse de densité égale à 1,3.

La proportion d'alcali nécessaire pour dissoudre l'oxyde doit varier avec la concentration, car la solution se trouble par une forte dilution.

D'après A.-B. Prescott (*Amer. Chem. Soc.*, II, 27), 16^{gr},5 de potasse par litre est la solution alcaline la plus faible qui puisse redissoudre le précipité formé dans une liqueur contenant par litre 2 équivalents de sulfate de zinc (à la température de 17 degrés).

Pour une concentration plus grande, il a reconnu que pour 1 équivalent de sulfate de zinc dissous, il faut, pour redissoudre l'oxyde précipité, employer en tout 4 équivalents de potasse.

Mais si, dans la liqueur obtenue, on ajoute de l'acide sulfurique, on peut en verser 2 équivalents sans faire apparaître de précipité : il reste à ce moment dans le liquide, avec du sulfate de potasse, un zincate ayant la composition ZnO,KO. Les réactions qui se produisent s'expriment comme il suit :

$$\mathrm{ZnO,SO^3 + 4(KO,HO) = KO\,ZnO + 2(KO,HO) + KO,SO^3 + 2HO,}$$

puis :

$$\begin{aligned}\mathrm{ZnO,KO} &+ \mathrm{2(KO,HO) + KO,SO^3 + 2HO + 2(SO^3,HO)} \\ &= \mathrm{ZnO,KO + 3(KO,SO^3) + 6HO.}\end{aligned}$$

D'après Schindler, la solution de zincate, étendue de beaucoup d'eau, dépose un oxyde de zinc hydraté à peu près pur.

Zincates de potasse solides. — Si on évapore la solution de zincate potassique, on obtient, d'après Berzelius, une masse saline, blanche et brillante qui attire l'humidité de l'air.

La solution concentrée, couverte d'une couche d'alcool, dépose de petits cristaux brillants qui contiennent :

$$ZnO,KO.$$

Ils se dissolvent facilement dans l'eau, et la solution, portée à l'ébullition, abandonne une poudre blanche, qui contient deux fois moins d'alcali (Laur.) :

$$2ZnO,KO.$$

M. Fremy (*Comptes rendus*, XV, 1106), en n'employant que peu d'alcool, a préparé de longues aiguilles, dont la composition était :

$$2ZnO,KO.$$

Au contact de l'eau, elles se détruisaient de suite en oxyde de zinc anhydre et potasse dissoute.

ZINCATE DE SOUDE.

La solution s'obtient avec facilité en dissolvant l'oxyde de zinc dans une lessive de soude ; on pourrait aussi partir du zinc métallique.

D'après A.-B. Prescott, dans les solutions tout se passe comme pour la potasse ; le zincate dissous doit avoir la composition :

$$ZnO,NaO.$$

(Voyez ci-dessus.)

Les zincates de soude solides n'ont pas été isolés.

OXYDE DE ZINC AMMONIACAL.

Dissolution. — Le zinc métallique, plongé dans l'ammoniaque, se dissout lentement avec dégagement d'hydrogène. L'action est beaucoup moins lente, si le métal se trouve au contact de fer (Runge, *Pogg. Ann.*, XVI, 129). On peut obtenir de la sorte une solution concentrée, qui abandonne peu à peu de beaux cristaux d'hydrate d'oxyde de zinc. Une telle dissolution, analysée par Schindler, contenait pour 100 parties ;

ZnO................	3,95
AzH^3................	7,68
HO.	88,37
	100,00

La formule eût été, sans tenir compte de l'eau :

$$8\,AzH^3,ZnO.$$

On peut obtenir la même solution en dissolvant l'oxyde dans l'ammoniaque : cette dissolution est très rapide avec l'oxyde hydraté. Avec l'oxyde anhydre, elle est très lente. Berthier et Firnhaber la croyaient même impossible, mais à tort d'après Schindler. Du reste, de faibles traces de sels alcalins ou ammoniacaux la favorisent beaucoup : les phosphates sont les plus propices ; viennent ensuite les arséniates, les chlorures, les sulfates, azotates, acétates, carbonates, citrates, enfin les sulfites, qui n'exercent plus guère que peu d'effet.

La solution ammoniacale d'oxyde de zinc est incolore : concentrée, elle se trouble par addition d'une grande quantité d'eau.

Évaporée à l'air, elle absorbe de l'acide carbonique et dépose des aiguilles formées par du carbonate de zinc ammoniacal.

Évaporée à chaud au bain de sable, elle laisse une masse inodore, qui dégage de l'ammoniaque sous l'action de la potasse (Wittstein, *Répert.*, LVII, 60).

L'eau de chaux, de strontium ou de baryte, précipite de cette solution une partie de l'oxyde de zinc, qui, d'après Berzelius, est en combinaison avec la terre alcaline.

Oxyde ammoniacal cristallisé. — On n'a pas réussi à l'obtenir artificiellement.

Si on évapore dans le vide une solution, il se dépose de fines aiguilles d'hydraté ZnO,HO (Malaguti et Sarzeaud).

Malaguti a trouvé par hasard sur le toit de zinc d'une fosse d'aisance, de petits cristaux d'un blanc jaunâtre, paraissant orthorhombiques, et dont la composition était représentée par la formule :

$$3\,ZnO,2\,AzH^3,12\,HO,$$

ainsi que le montre l'analyse ci-jointe :

	Calculé.	Trouvé.
$3\,ZnO$	46,11	48,00
$2\,AzH^3$	12,90	12,55
$12\,HO$	40,09	39,45
	100,00	100,00

ZINCATE D'ALUMINE.

$$ZnO,Al^2O^3 = 92,0$$
$$ZnO,Al^2O^3 = 184,0$$

Combinaison hydratée. — Si l'on mêle une dissolution d'alumine dans la potasse caustique, avec une solution ammoniacale d'oxyde de zinc, il se précipite une combinaison d'alumine et d'oxyde de zinc. Cette combinaison est soluble dans un excès de potasse ou dans un excès d'ammoniaque. (Berzelius, Sander.)

Composé anhydre. — L'oxyde de zinc et l'alumine forment un composé anhydre, bien défini et cristallisé :

$$ZnO,Al^2O^3.$$

Ce corps existe dans la nature, sous le nom de *gahnite* ou *automolite :* on en trouve à Fahlun (Suède), dans l'État de New-Jersey (Amérique du Nord).

Dans la gahnite une partie du protoxyde de zinc peut être remplacée par un protoxyde isomorphe, magnésie, oxyde ferreux, oxyde manganeux; une partie de l'alumine peut être remplacé par un sesquioxyde isomorphe, l'oxyde ferrique. On peut l'obtenir artificiellement par plusieurs procédés.

1° Ebelmen fondait un mélange d'oxyde de zinc, d'alumine, d'acide borique, et élevait la température jusqu'à volatiliser partiellement l'acide borique, L'aluminate dissous dans ce dernier cristallisait en octaèdres incolores (*Ann. de chimie et de phys.* [3], XXXIII, 34).

2° On peut le préparer en faisant agir au rouge blanc, sur l'acide borique, un mélange de fluorure d'aluminium et de fluorure de zinc (Henri Sainte-Claire Deville et Caron, *Comptes rendus*, t. XLVI, 764).

3° Daubrée a obtenu les mêmes cristaux en faisant agir sur de la chaux portée au rouge vif un mélange des vapeurs de chlorure d'aluminium et de chlorure de zinc. Le principe de cette méthode est identique à celui de la précédente (*Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 153).

4° D'après A. Stelzner et H. Schultze (*Jahrbuch für das Berg, und Hüttenwesen im Königreiche Sachsen*, 1881, p. 9), les moufles, qui servent à Freiberg pour la réduction du zinc, contiennent au bout de quelque temps d'usage, beaucoup d'aluminate de zinc. A partir du quatorzième jour, l'argile commence à prendre une coloration bleue due à la formation de gahnite artificielle. Cette substance arrive à former à Freiberg, de 19 à 33,5 pour 100 de la paroi du moufle, à Bensberg, de 29 à 33 pour 100.

La gahnite naturelle ou artificielle appartient à la classe minérale des spinelles: elle cristallise donc en octaèdres réguliers a^1, simples ou maclés parallèlement à a^1.

Sa dureté est plus grande que celle du quartz.

Sa densité est 4,58.

Elle ne fond pas au chalumeau. Avec le carbonate de soude, elle donne sans se dissoudre une scorie noirâtre. Elle se dissout très difficilement dans le borax ou le sel de phosphore; mais on peut la fondre dans un mélange de borax et de carbonate de soude en un verre limpide coloré par le fer.

Elle est insoluble dans les acides étendus et dans les alcalis.

On trouvera ci-dessous l'analyse d'un minéral de New-Jersey, donnée par Genth (*Sill. Am. Journal*, 2e sér., t. XXXIII, p. 196), ainsi que les analyses par A. Stelzner et H. Schultze, des spinelles des moufles à Bensberg et à Freiberg.

	Calculé.	New-Jersey.	Freiberg.	Bensberg.
ZnO........	44,07	30,27	42,60	43,74
MgO........	»	3,22	»	»
FeO........	»	3,01	1,12	0,73
MnO........	»	0,22	»	»
Al^2O^3........	55,93	53,37	55,61	55,43
Fe^2O^3........	»	6,68	»	»
Cu........	»	1,23	»	»
SiO^2........	»	2,37	»	»
	100,00	100,37	99,53	99,90

OXYDE DE ZINC ET SESQUIOXYDE DE CHROME.

Ebelmen a obtenu cette combinaison anhydre comme le spinelle gahnite, en octaèdres noirâtres : ZnO, Cr^2O^3.

Chancel l'a obtenu hydraté en précipitant par la potasse un mélange d'un sel de zinc et d'un sel de protoxyde de chrome (*Comptes rendus*, t. XLIII, p. 927).

(Voyez plus loin, même tome, article sur le Chrome.)

OXYDE DE ZINC ET SESQUIOXYDE DE FER.

Ferrite de zinc. — Ebelmen l'a obtenu comme l'aluminate sous forme d'octaèdres microscopiques noirs : Fe^2O^3,ZnO (voyez plus loin, article sur le Fer).

Franklinite. — La franklinite est un minéral formé d'oxyde de zinc et d'oxyde de fer, dont on peut représenter la composition par la formule théorique :

$$3\,RO + R_1{}^2O^3.$$

R étant du fer, du manganèse ou du zinc ; R_1 du fer ou du manganèse.

On écrit quelquefois la formule de ce minéral :

$$2(FeO,Fe^2O^3),(MnO,Mn^2O^3),5(ZnO,Fe^2O^3).$$

Ce sont des cristaux du système cubique, où domine l'octaèdre a^1 : il y a aussi le dodécaèdre b^1 : clivages peu nets selon p et a^1.

Il forme souvent des masses compactes d'un noir de fer, associées au zinc rouge. A Franklin (New-Jersey), il est exploité comme minerai de fer.

(Voyez pour ses propriétés et sa composition précise, l'article sur le FER, même tome, et l'article sur la MÉTALLURGIE DU FER, tome V de l'*Encyclopédie*.

PEROXYDE DE ZINC

Thenard l'a obtenu en prenant de l'hydrate d'oxyde de zinc précipité gélatineux, et versant dessus une solution aqueuse d'eau oxygénée, contenant sept à huit fois son volume d'oxygène, puis agitant bien le mélange, maintenu refroidi avec de la glace. La solution d'eau oxygénée doit être en excès (*Ann. de chimie et de phys.*, 2e sér., t. IX, p. 55).

La masse gélatineuse obtenue est jaunâtre s'il y a des traces de fer; sinon, elle est incolore; pour l'isoler, on verse de l'eau pour arrêter la décomposition, on lave, on sèche sur du papier, puis dans le vide sec.

La matière obtenue est insoluble dans l'eau : elle n'a ni odeur, ni saveur : les acides la détruisent en donnant des sels de protoxyde et de l'eau oxygénée. Chauffée, elle dégage de l'oxygène.

Thenard l'a considérée comme un peroxyde de zinc : c'est peut-être une combinaison d'eau oxygénée et d'oxyde de zinc, peut-être un simple mélange.

SULFURES DE ZINC.

Le zinc ne donne qu'un sulfure bien défini, correspondant à l'oxyde proprement dit, ZnS.

Certains chimistes ont admis l'existence d'un polysulfure ZnS^5; mais c'est, comme on le verra plus loin, plutôt un mélange qu'une combinaison.

Le sulfure ZnS donne des hydrates; il paraît aussi former un véritable sulfhydrate, ainsi que des oxysulfures.

Il se combine aisément avec les sulfures acides ou basiques, pour donner des sulfures doubles, que nous décrirons successivement :

Sulfocarbonate,
Sulfophosphure,
Sulfoarséniures,
Sulfoantimoniures,
Sulfures doubles de potassium, de sodium, d'argent, de cuivre, de tungstène, etc.

SULFURE DE ZINC.

ZnS = 48,6
~~ZnS~~ = 97,2

ÉTAT NATUREL.

Le sulfure de zinc existe dans la nature sous deux formes minéralogiques: la *blende* et la *wurtzite*. Celle-ci est rare, et ne constitue qu'un minéral d'exception : ses cristaux, du système hexagonal, ont été trouvés dans la blende de Pzibram (Bohême), à Albergaria (Portugal), à Oruro (Brésil).

La blende est au contraire un corps extrêmement fréquent, et qui forme le principal minerai de zinc. Elle se trouve associée à des minerais de plomb souvent argentifères, dont il est difficile de la séparer mécaniquement.

La blende pure est une rareté minéralogique : celle de New-Jersey, blanche et incolore, ne contenait que quelques traces de sulfure de cadmium (T. H. Henry).

Elle renferme presque toujours une quantité assez considérable de sulfure de fer : dans certaines variétés, la proportion de fer atteint le tiers de celle du zinc; on leur a donné le nom de *marmatite* à cause de leur provenance habituelle (Marmato). L'industrie du zinc exploite actuellement des quantités énormes de blendes (voyez MÉTALLURGIE DU ZINC, *Encyclopédie*, t. V).

PRÉPARATION DU SULFURE AMORPHE.

1° *A partir du métal.* — L'impossibilité de sulfurer le zinc a pendant longtemps été une opinion admise de la plupart des chimistes. Dès 1742, Malouin avait remarqué que, si l'on chauffe ensemble du zinc et du soufre, on obtient après l'expérience la plus grande partie du zinc non altéré : le métal est recouvert d'une petite quantité de crasses pulvérulentes.

Le sulfure d'antimoine, qui jouit de la propriété, connue des alchimistes, de sulfurer presque tous les métaux, n'agit pas sur le zinc, et on n'avait pas eu de meilleurs résultats avec le foie de soufre, qui pourtant sulfure l'or lui-même.

Davy constata que, si l'on jette du soufre sur du zinc fondu au rouge, la majeure partie du soufre se volatilise, et il se forme peu de sulfure.

Berzelius démontra d'autre part que la sulfuration du zinc pouvait s'accomplir, et se produisait même dans certaines conditions avec une violence extrême. Un mélange de tournure de zinc et de cinabre, exposé dans une cornue à une température élevée et brusque, détona comme l'aurait fait un corps combustible mêlé de nitre : le mercure fut réduit et distilla.

Quand on chauffe un mélange de limaille de zinc et de pentasulfure de potassium, la réaction a lieu avec une explosion très vive.

Le zinc se sulfure donc avec énergie ; il est probable que la difficulté toute spéciale que l'on éprouve à produire le sulfure résulte de la formation d'un vernis compact de ce corps, qui empêche la continuation de l'action chimique.

En augmentant la surface du métal, on élimine en grande partie cette cause, et la formation du sulfure se trouve accrue. C'est en effet ce qui a lieu avec la poudre de zinc. Un mélange intime de 2 parties de poudre de zinc et de 1 partie de soufre s'enflamme avec une allumette et brûle rapidement comme de la poudre, en produisant une lumière verte. Cette composition détone au marteau ; elle pourrait à la rigueur servir comme matière explosible : 4 grammes produiraient le même effet que 1 gramme de poudre de mine.

La sulfuration immédiate du zinc en poudre se produit avec incandescence, dans la vapeur de sulfure de carbone : on obtient alors un mélange de sulfure métallique et de charbon (Schwarz, *Ber. Deutschen Chem. Gesellschaft*, t. XV, 2505).

La combinaison paraît même pouvoir se produire à froid, si le contact du soufre et du zinc est rendu intime. En comprimant à 6500 atmosphères un mélange à équivalents égaux de limaille de zinc et de fleur de soufre bien lavée sèche, Spring a obtenu une masse qui, limée, a été de nouveau soumise à la même pression. Après trois compressions successives, le bloc qui reste, ressemble beaucoup à la blende, il paraît constitué par un conglomérat de grains translucides, jaunâtres qui donnent par les acides un dégagement très net d'hydrogène sulfuré (*Ann. de chimie et de phys.* 5ᵉ, sér., 1880, t. XXII, p. 170).

L'auteur de ces expériences attribue à cette matière la forme cristalline : une discussion s'est engagée à ce sujet entre lui et MM. Friedel, Jeannetaz,

Néel, Clermont (*Bull. de la Soc. chim.*, 1883, XL); mais la combinaison directe des deux substances paraît néanmoins avoir été ainsi réalisée.

2° *Sulfuration de l'oxyde ou de ses sels.* — L'oxyde de zinc, le sulfate de zinc, le carbonate, chauffés avec du soufre, fournissent du sulfure de zinc avec facilité.

Despretz obtint ainsi, à partir de l'oxyde, un sulfure jaunâtre dont l'aspect rappelait celui de la blende (*Ann. de chimie et de phys.*, 2e sér., t. XLIII, p. 228).

Vauquelin s'était servi du sulfate.

L'action est d'ailleurs absolument totale, et Rose a proposé, pour doser le zinc à l'état de sulfure anhydre, de transformer l'oxyde, le carbonate, le sulfate, en les chauffant au rouge, mélangés de soufre, dans un courant d'hydrogène sec (*Ann. de Pogg.*, t. CX, p. 120).

3° *Déshydratation du sulfure hydraté.* — Le sulfure hydraté obtenu par précipitation peut être déshydraté et fournir du sulfure anhydre quand on le chauffe au rouge dans un courant d'acide sulfhydrique (Berzelius).

4° *Réduction du sulfate.* — Le sulfate de zinc anhydre mélangé de charbon et chauffé au rouge vif donne du sulfure de zinc; mais la réaction n'est jamais complète, même en élevant beaucoup la température (Berthier).

PRÉPARATION DU SULFURE CRISTALLISÉ

On n'a jamais pu reproduire artificiellement les cristaux de blende (du système cubique) (1). Mais la wurtzite peut être préparée par plusieurs méthodes, que l'on peut ramener à deux :

1° Emploi d'un dissolvant;

2° Formation de la blende dans un milieu gazeux à une température très élevée.

Première méthode. — 1° En chauffant du sulfure de zinc dans une solution d'hydrogène sulfuré sous une forte pression, de Sénarmont a obtenu par refroidissement des cristaux très petits, qu'il a considérés comme de la blende, mais qu'il n'a pas déterminés (*Ann. de chimie et de phys.*, 3e sér., t. XXXII, p. 129).

2° On fond ensemble parties égales de sulfate de zinc, de sulfure de baryum et de fluorure de calcium : on trouve une scorie fondue dans laquelle sont implantés de beaux cristaux hexagonaux (H. Sainte-Claire Deville et L. Troost, *Comptes rendus*, t. LII, 920).

(1) R. Schneider a obtenu du sulfure de zinc qui lui paraît cristallisé en octaèdres réguliers (voy. ci-dessous *Sulfure double de zinc et de potassium*).

Deuxième méthode. — Toutes les fois que du sulfure de zinc se trouve porté, ou se forme dans un milieu gazeux soumis à une température très élevée, on obtient des cristaux de wurtzite.

Tout se passe comme si le sulfure volatil au rouge blanc cristallisait en repassant à l'état solide : en réalité, il semble que cette volatilisation n'est qu'apparente, et on peut lui substituer la dissociation subie par le sulfure à haute température.

1° En chauffant du sulfure de zinc amorphe, ou de la blende naturelle pulvérisée, dans un creuset fermé, placé lui-même dans l'intérieur d'un creuset de plombagine, la température étant la plus haute possible, on obtient des cristaux ténus, brillants, transparents, paraissant être des prismes hexagonaux basés (Percy et Smith).

2° On obtient de très beaux cristaux en chauffant au rouge blanc du sulfure amorphe dans un courant lent de gaz inerte, hydrogène (Deville et Troost, *Comptes rendus*, LII, 920) ou azote, acide sulfureux, acide sulfhydrique (Sidot, *Comptes rendus*, LXIII, 188) : des prismes hexagonaux incolores et transparents, parfois légèrement jaunâtres, se déposent dans les parties moins chaudes du tube de porcelaine. Ces cristaux possèdent une magnifique phosphorescence verte.

3° Si l'on dirige des vapeurs de soufre sur de l'oxyde de zinc amorphe, ou sur du silicate de zinc, à très haute température, on prépare du sulfure cristallisé, en prismes hexagonaux isolés ou en masse feutrée (Sidot, *Comptes rendus*, LII, 999).

4° D'après Durocher (*Comptes rendus*, XXXII, 823), si l'on fait réagir au rouge vif de l'acide sulfhydrique sur des vapeurs de chlorure de zinc, il se forme du sulfure cristallisé. Cette méthode n'a pas réussi à Schüler (*Ann. der Chemie und Pharm.*, LXXXVII, 34).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le sulfure de zinc amorphe est une poudre légère, blanche ou jaune paille, quelquefois plus agglomérée en une masse compacte.

Blende. — Le sulfure naturel est dimorphe. La blende, qui est un minéral extrêmement répandu, se trouve en masses cristallines de couleurs variables. Les cristaux, parfois très nets, appartiennent au système régulier : quelquefois incolores, quand la blende ne contient pas de fer, comme certains échantillons de New-Jersey, ils sont le plus souvent jaunâtres et transparents, bruns ou verdâtres, même tout à fait noirs quand la proportion de sulfure de fer y est un peu grande. L'éclat de la blende est très vif, c'est de là que lui vient son nom (*Blenden*, aveugler, éblouir).

La forme habituelle des cristaux est le dodécaèdre rhomboïdal b^1, le tétraèdre $(a^1)_2$, l'hémidioctaèdre $(a^2)_2$, enfin l'octaèdre a^1, avec un développement plus marqué des faces tétraédriques.

La figure 3 représente un cristal de blende provenant du Cornwall.

Les cristaux sont fréquemment maclés parallèlement à la face a^1.

Il y a six plans de clivage parallèles aux faces b^1.

Une description détaillée des formes de la blende a été faite par Sadebeck (*Zeitschrift der Geol. Gesell.*, XXI, 620, et XXIV, 179).

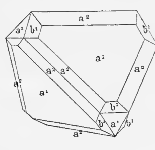


FIG. 3.

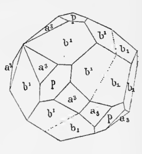


FIG. 4.

Wurtzite. — La wurtzite, beaucoup plus rare que la blende, appartient au système hexagonal. Cette forme a été reconnue par M. Friedel, en 1861, dans les cristaux d'Oruro (Brésil) (*Comptes rendus*, LII, 983).

Breithaupt l'a signalée dans le sulfure radié de Pzibram (*Jahrbuch Min.*, 1862, 488).

Ces cristaux, en général brun noirâtre, sont formés par une combinaison du prisme primitif m, avec la pyramide hexagonale b^1:

$$m : b^1 = 129°.$$

Les plans de clivage sont parallèles à la base et aux faces du prisme. Celles-ci sont couvertes de stries horizontales.

Cristaux artificiels. — Les cristaux obtenus dans les laboratoires sont en général peu colorés, quelquefois parfaitement incolores et transparents. Ils se rattachent comme la wurtzite au système hexagonal, et donnent des formes extrêmement voisines qu'on doit considérer comme identiques.

Le sulfure obtenu par Sainte-Claire Deville et Troost, montrait le prisme hexagonal m, basé, et seulement modifié par le prisme hexagonal tangent h^1.

Les cristaux de Sidot ressemblaient encore plus à la wurtzite, étant formés par le prisme m et la pyramide b^1. D'après les mesures de M. Friedel (*Comptes rendus*, 1866, LXII, 1001), on a :

$$b^1 : m = 133°20'.$$

Il y a un clivage net selon le prisme h^1, un autre plus douteux parallèle à p.

Densité. — La densité du sulfure de zinc varie selon la pureté et l'état physique. On a trouvé pour sa valeur :

Sulfure amorphe............	3,92 (Karsten).
Blende pure incolore.........	4,06 (T. H. Henry).
Blende ordinaire............	3,5 à 4,2.
Wurtzite....................	3,98.

La dureté des cristaux est à peu près identique sous tous les états, et varie de 3,5 à 4.

Chaleur spécifique. — La chaleur spécifique du sulfure de zinc, est :

0,1145 (Neumann).
0,123 (Regnault).
0,140 (H. Kopp).

On en déduit pour la chaleur spécifique rapportée à un équivalent de sulfure ($ZnS = 48{,}6$) :

5,6 à 6,0.

Dilatation. — La dilatation linéaire de la blende a été mesurée par Kopp, qui a trouvé comme coefficient :

0,000036.

Fusion et volatilisation. — Le sulfure de zinc ne fond que très difficilement à une température très élevée : pratiquement, il est infusible.

D'après Sainte-Claire Deville et Troost, il ne se volatilise pas au rouge blanc : les expériences de Sidot conduisent à lui attribuer une certaine volatilité aux très hautes températures (voy. ci-dessus).

Phosphorescence. — Certaines variétés de blende sont phosphorescentes par frottement.

Les cristaux de sulfure préparés au rouge vif par les procédés de Deville ou de Sidot, possèdent, après insolation ou illumination, une magnifique phosphorescence verte de longue durée. Cette phosphorescence produite, par les rayons de courte longueur d'onde, est épuisée rapidement par les radiations rouges et infra-rouges. Cette propriété a été utilisée par M. Ed. Becquerel pour l'étude du spectre infra-rouge (*Journal de phys.* (1), VI, 137).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

On n'a pas déterminé la chaleur de formation de sulfure de zinc anhydre : mais elle est certainement peu différente de celle du sulfure hydraté précipité qui est par équivalent de $+ 21^{Cal},5$, d'après les mesures de M. Berthelot.

Action de l'oxygène. — Le sulfure de zinc, finement divisé, s'oxyde lentement quand on le chauffe à l'air jusqu'au rouge sombre : il se dégage de l'acide sulfureux, et il se forme de l'oxyde et du sulfate de zinc. En élevant la température à la fin de l'opération, on décompose tout le sulfate et il ne reste que de l'oxyde.

Cette opération du grillage est actuellement pratiquée sur des quantités énormes de blendes, qui sont transformées en oxyde pour les besoins métallurgiques ; elle est difficile à bien conduire et à réaliser complètement, et cette difficulté a fait pendant longtemps exclure la blende de la métallurgie du zinc.

Action de l'hydrogène. — D'après Berthier (*Traité des Essais*, II, 599), le sulfure de zinc demeure absolument inaltéré quand on le chauffe dans une atmosphère d'hydrogène. Ce fait est entièrement conforme aux prévisions thermiques.

A très haute température, on obtient seulement un transport de sulfure cristallisé. H. Sainte-Claire Deville et Troost l'ont attribué à une action chimique exercée par l'hydrogène. Aux températures élevées, il se formerait de l'acide sulfhydrique et du zinc, qui, réagissant en sens inverse à une température moindre, donneraient les cristaux de sulfure.

Action du carbone. — Un mélange de charbon et de sulfure de zinc, porté au rouge vif, se détruit nettement en donnant du sulfure de carbone et du zinc qui se volatilise (Berthier).

Si la blende employée contient du sulfure de fer, celui-ci demeure comme résidu, sans la moindre trace de zinc (Percy et Smith, *Traité de métallurgie*, t. V, 440).

Action des métaux. — Le sulfure de zinc chauffé au rouge vif avec du fer, est complètement réduit : il se forme du sulfure de fer, et le zinc distille.

Il en est de même avec le plomb, qui donne une sorte de galène.

Avec le cuivre on obtient du sous-sulfure de cuivre et un alliage des deux métaux.

Avec l'antimoine, aucune action ne se produit (Percy et Smith).

Action de l'eau. — La blende, chauffée au rouge sombre dans un tube de verre où l'on fait circuler un courant de vapeur d'eau, est décomposée très lentement, avec un faible dégagement d'hydrogène sulfuré.

Au rouge vif, dans un tube de porcelaine, l'action est rapide : l'oxyde de zinc se dépose vers l'extrémité du tube (Regnault, *Ann. des mines* (3), XI, 46).

Action des acides. — Les acides attaquent assez difficilement le sulfure de zinc (Berzelius).

L'acide sulfurique concentré l'attaque avec lenteur à chaud ; il en est de même de l'acide chlorhydrique.

La blende très ferrugineuse est plus aisément soluble dans ce dernier acide.

L'action de l'acide nitrique est plus énergique.

D'ailleurs le sulfure amorphe est beaucoup moins résistant que les sulfures cristallisés.

Action des alcalis. — La blende finement pulvérisée, mise en digestion pendant quelques heures dans une solution chaude et concentrée de potasse, se dissout parfaitement, surtout si l'on sature de chlore la liqueur (Rivot, Beudant et Daguin, *Ann. des mines* (5), IV, 221).

Chauffé au rouge avec un équivalent de carbonate de soude sec, le sulfure de zinc fournit un mélange jaunâtre de sulfure de sodium, d'oxyde de zinc et de sulfure non décomposé (Berthier, *Ann. de chimie et de phys.* (1), XXXIII, 167).

Action du nitre. — Le sulfure de zinc chauffé avec du nitre se transforme rapidement et complètement en oxyde, facile à séparer du sulfate de potasse formé.

Action des oxydes métalliques. — Le sulfure de zinc chauffé avec de l'oxyde de zinc donne, d'après Berthier, des oxysulfures fusibles à haute température.

D'après Percy et Smith (*loc. cit.* p. 439), de la blende chauffée avec de l'oxyde au rouge blanc (dans des creusets brasqués de blende) ne donne pas d'oxysulfures, mais du zinc et de l'acide sulfureux. La réaction serait :

$$2\,ZnO + ZnS = 3\,Zn + SO^2.$$

Dans une expérience, le mélange des deux substances pesait avant la chauffe, $6^{gr},40$: le poids du résidu fut seulement de $0^{gr},42$.

C'est une action analogue à celle de l'oxyde de cuivre sur le sulfure du même métal (1).

Le sulfure de zinc, chauffé avec du protoxyde de plomb, est transformé en oxyde; il se dégage de l'acide sulfureux, et le plomb se trouve mis en liberté. Dans un essai, Berthier (*loc. cit. p.* 403), en chauffant au rouge blanc $24^{gr},08$ de blende et $55^{gr},78$ de litharge, obtint $29^{gr},2$ de plomb aigre, recouvert d'une scorie fondue qui contenait l'oxyde de zinc.

Avec le peroxyde de manganèse, le sulfure de zinc se trouve oxydé au rouge blanc; il se forme de l'oxyde de zinc, du protoxyde de manganèse et de l'acide sulfureux (Berthier).

(1) Dans les creusets de terre, il y a toujours attaque des parois, ce qui introduit des perturbations notables. C'est peut-être ce qui a causé l'erreur de Berthier. Pour l'éviter, Percy et Smith se servaient de creusets brasqués avec de la blende pulvérisée bien tassée.

COMPOSITION.

Le sulfure de zinc pur, amorphe ou cristallisé, tel qu'on l'obtient artificiellement dans les laboratoires, a pour formule ZnS, ainsi que le montre l'analyse ci-dessous, due à Thomson (*Ann. of philos.*, 1814).

Le sulfure de zinc naturel, blende ou wurtzite, n'est jamais pur. La blende contient des proportions de fer très variables, qui, d'après Rammelsberg, varient de 1,18 à 18,1 pour 100. Il y a aussi quelquefois du cuivre, mais moins de 1 pour 100. Le cadmium se trouve à peu près constamment dans la blende : d'après Lœve, il y a 1,78 pour 100 dans la blende de Pzibram. Jackson en a trouvé 3,2 pour 100 dans celle d'Eaton (États-Unis).

Il y a aussi accidentellement de l'argent, quelquefois assez pour que l'extraction de l'argent y soit assez avantageuse. Plattner y a observé parfois des traces d'étain et de manganèse (*Probirkunst*, p. 33). Le plus souvent d'ailleurs, ce minéral se trouve associé à la galène, ainsi qu'aux pyrites de fer et de cuivre, dont il est difficile de le débarrasser complètement, même pour l'analyse.

Nous donnons ici la composition de quelques blendes : l'une, provenant de Clausthal (Hartz), a été analysée par Kuhlemann (*Jahresberichte*, 1856, 832); l'autre, venant de Marmato, a été étudiée par M. Boussingault.

		Calculé.	Thompson.
Zn	= 32,6	67,01	67,19
S	= 16,0	32,99	32,81
ZnS	= 48,6	100,00	100,00

ANALYSE DE BLENDES.

	Calculé.	Clausthal.	Marmato.
Zinc	67,01	64,39	43,00
Fer	»	1,18	15,70
Soufre	32,09	32,88	28,60
Cuivre	»	0,13	»
Cadmium	»	0,79	»
Antimoine	»	0,63	»
Pyrite	»	»	1,70
Quartz	»	»	8,00
Alumine	»	»	3,00
	100,00	100,00	100,00

USAGES.

Le sulfure artificiel de zinc n'a pas d'usages. La blende est un des minerais les plus importants de zinc, et la métallurgie de ce métal en consomme des quantités qui vont sans cesse en augmentant.

On a proposé l'emploi de la blende pulvérisée pour colorer en brun gris la chaux qui sert à enduire les murs.

SULFURE HYDRATÉ DE ZINC.

Formation. — 1° Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution d'un sel de zinc, il y a formation totale ou partielle de sulfure de zinc hydraté blanc. Avec l'acétate de zinc, la précipitation est totale, elle donne d'ailleurs un dégagement de chaleur qui est par équivalent de $1^{Cal},81$.

Avec les sels à acides minéraux, chlorure, sulfate, la réaction n'est que partielle, et on peut la rendre tout à fait nulle en acidulant fortement la liqueur ; c'est que le sulfure de zinc est soluble dans les acides chlorydrique et sulfurique, et non dans l'acide acétique.

Pourtant les réactions :

$$ZnCl \textit{ dissous} + HS \textit{ dissous} = HCl \textit{ étendu} + ZnS \textit{ hydraté},$$
$$ZnO,SO^3 \textit{ dissous} + HS \textit{ dissous} = SO^3,HO \textit{ étendu} + ZnS \textit{ hydraté}$$

absorbent de la chaleur, soit $-0^{Cal},2$ pour la première, $-2^{Cal},1$ pour la seconde. L'expérience vérifie pourtant cette précipitation partielle, donnant lieu à une absorption de chaleur. C'est peut-être à la formation d'un sulfhydrate de sulfure de zinc, produit avec dégagement de chaleur, mais se détruisant progressivement au contact de l'eau, qu'il convient d'attribuer ce phénomène (voy. M. Berthelot, *Ann. de chimie et de phys.* (5), IV, 201, et *Traité de mécanique chimique*, II, livre V).

Pour préparer le sulfure hydraté, on peut donc précipiter par l'acide sulfhydrique, l'acétate de zinc, ou ce qui revient au même, un sel de zinc quelconque additionné d'acétate de soude.

On l'obtiendra aussi en précipitant, par l'hydrogène sulfuré, une solution alcaline d'oxyde de zinc, ou bien en ajoutant à un sel de zinc du sulfhydrate d'ammoniaque ou de potasse.

La précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque se produit lentement mais complètement, même dans les solutions zinciques très étendues. La présence du sel ammoniac rend la précipitation plus prompte et plus complète. Un liquide qui ne contient que $\frac{1}{800000}$ d'oxyde de zinc l'abandonne totalement, lorsque après addition de sulfhydrate d'ammoniaque bien incolore, on le laisse reposer vingt-quatre heures à une douce chaleur.

2° D'après Schindler, lorsqu'on conduit un courant très lent d'hydrogène sulfuré à travers une solution de sulfate de zinc, il se forme une petite quantité de lamelles feuilletées jaunâtres, d'aspect rhombique, et qui seraient formées par le sulfure ZnS,HO.

Propriétés et composition. — Le sulfure de zinc précipité est blanc gélatineux. Il est tout à fait insoluble dans l'eau, dans les alcalis, dans les carbonates alcalins.

Il se dissout facilement dans les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique. Il est au contraire très peu soluble dans l'acide acétique.

D'après Berthier, il est dissous sans dégagement de gaz dans une solution aqueuse d'acide sulfureux : il se forme dans ces conditions de l'hyposulfite de zinc (Guérout).

Les sels ammoniacaux sont sans action à froid, ce n'est que par une longue ébullition qu'on peut constater un commencement d'attaque (Ph. de Clermont, *Bull. de la Soc. chim.*, juin 1879).

Le sulfure de zinc précipité humide paraît s'oxyder au contact de l'air.

D'après Souchay (*Zeitschrift für anal. Chemie*, VII, 78), le précipité séché à la température ordinaire sur l'acide sulfurique, contient :

$$3ZnS,2HO.$$

(Voyez l'analyse ci-dessous.)

Séché à 100 degrés, dans un courant d'hydrogène sec, il perd de l'eau. Sa composition est alors :

$$2ZnS,HO.$$

Geiger et Reimann (*Mag. pharm.*, XXXI, 178) étaient arrivés au même résultat.

A 150 degrés, dans l'hydrogène sec, il reste encore de l'eau, et le sulfure est représenté par la formule (1) :

$$4ZnS,HO.$$

Au rouge la totalité de l'eau est chassée, mais il se dégage en même temps un peu d'acide sulfhydrique, et le sulfure de zinc qui reste, renferme un peu d'oxyde.

Les cristaux obtenus par Schindler, desséchés à la température de 37 degrés, renfermaient 1 équivalent d'eau :

$$ZnS,HO.$$

Chauffés à 100 degrés, ils en abandonnaient la moitié, et devenaient comme le sulfure amorphe :

$$2ZnS,HO.$$

Voici quelques analyses des sulfures hydratés :

CRISTAUX DE SCHINDLER.

	Calculé.	Trouvé.
Zn	56,52	56,30
S	27,83	27,97
HO	15,65	15,73
ZnS,HO	100,00	100,00

(1) Souchay a trouvé pour 100 4,86 d'eau. Le calcul pour la formule indiquée donne 4,43.

SULFURE SÉCHÉ A FROID.

	Calculé.	Souchay.
	—	—
Zn	59,65	59,09
S	29,34	29,56
HO	11,01	11,35
3ZnS,2HO	100,00	100,00

SULFURE SÉCHÉ A 100°.

	Calculé.	Geiger.	Souchay.
	—	—	—
Zn	61,32	59,7	92,63
S	30,19	29,5	
HO	8,49	10,7	7,37
2ZnS,HO	100,00	100,0	100,00

PERSULFURE DE ZINC.

$ZnS^5 = 112,6$.

Il se forme, d'après H. Schiff, quand on précipite un sel neutre de zinc par une solution de pentasulfure de potassium. Le précipité, d'abord blanc et volumineux, est lavé, puis essoré, et séché à froid sur l'acide sulfurique. C'est alors une poudre jaune paille, qui est anhydre et dont la composition est représentée par la formule ZnS^5.

Chauffé à l'abri de l'air, il se change en sulfure de zinc anhydre et en soufre. Pour 100 parties ainsi détruites, Schiff a trouvé 43,2 de sulfure de zinc ZnS : le calcul indique 43,11.

Les acides l'attaquent en dégageant de l'hydrogène sulfuré; il se dépose du soufre (*Ann. der Chemie und Pharm.*, CXV, 74).

SULFHYDRATE DE SULFURE DE ZINC

L'existence d'un sulfhydrate de sulfure de zinc, dans certaines conditions chimiques, paraît assez bien établie par les considérations thermiques. La réaction de l'acide sulfhydrique sur le sulfate de zinc dissous, correspond à une absorption de chaleur assez notable, environ — 2 calories, par équivalent. Pourtant cette réaction se produit partiellement en liqueur neutre, bien que le thermomètre y accuse réellement une perte de chaleur. Par analogie avec le magnésium, ceci peut s'expliquer aisément par la formation d'un sulfhydrate de sulfure de zinc, d'ailleurs décomposable progressivement par l'action de l'eau (Berthelot, *Ann. de chimie et de phys.* [5], IV, 201).

Ce sulfhydrate n'a pas été isolé, mais il paraît se former dans certaines expériences de J. Thomsen (*Ber. Deutschen Chem. Gesell.*, 1878, 2044).

Quand on traite une solution étendue de sulfate de zinc par une masse équivalente de sulfure de sodium, on obtient un précipité qui contient tout le zinc et tout le soufre, ainsi qu'une liqueur neutre de sulfate de soude. Si de même on ajoute à la solution de sulfate de zinc un équivalent de sulfhydrate de sulfure de sodium, la décomposition est également totale. Tout le zinc se trouve contenu dans le précipité; la liqueur a une faible réaction acide. Dans ces conditions le précipité est formé par du sulfhydrate de sulfure de zinc.

Si l'on traite la solution de sulfate de zinc, par 2 équivalents de sulfhydrate de sulfure de potassium, il n'y a aucun précipité, mais un liquide clair de teinte opaline.

Ce liquide, traité par la soude ou par les acides, donne immédiatement un précipité qui contient le zinc à l'état de sulfure, ou plus vraisemblablement de sulfhydrate.

D'ailleurs ce liquide n'est point stable : il se détruit spontanément au bout de quelques heures, en précipitant une sorte de mucilage, qui se redissout quand on chauffe.

OXYSULFURES DE ZINC.

On connaît deux oxysulfures de zinc :

$$ZnS,ZnO$$
$$4\,ZnS,ZnO.$$

Aucun d'eux ne paraît pouvoir être obtenu par l'union directe du sulfure avec l'oxyde.

Oxysulfure ZnS, ZnO. — On le prépare en réduisant par l'hydrogène le sulfate de zinc desséché. 100 parties de sulfate ont ainsi donné 56 à 58 parties d'une poudre jaune paille : le calcul indique 55,28 (Arfvedson, *Ann. de Pogg.*, I, 59).

Rammelsberg, qui a repris cette étude, a obtenu un nombre plus voisin du nombre théorique, soit 55,12 (*Ann. de Pogg.*, LXIV, 188).

Cet oxysulfure, chauffé au rouge dans l'acide sulfhydrique, se transforme en sulfure de zinc pur.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Oxysulfure 4 ZnS,ZnO. — Il se trouve dans la nature sous le nom de *voltzine*. Ce sont des mamelons hémisphériques de structure testacée, nacrés dans le sens des couches, vitreux ou résineux dans les autres directions. Sa densité varie de 3,5 à 3,8; sa dureté est 3,5. Il fut trouvé pour la première fois par Fournet dans la mine des Rosiers à Pontgibaud (Puy-de-Dôme).

Sa composition est représentée par $4ZnS,ZnO$; il contient une certaine quantité de matière organique, ainsi qu'un peu de fer (*Ann. des Mines* [3], III, 519).

	Calculé.	Trouvé.
ZnS	82,72	81,00
ZnO	17,28	15,00
FeO	»	1,80
Matière organique	»	2,20
4ZnS,ZnO	100,00	100,00

Ce même oxysulfure a été trouvé par Kersten dans une fissure d'un four de Freiberg, où on traitait des sulfures de zinc. C'étaient des prismes hexagonaux creux et atteignant de 12 à 18 millimètres de long. Parfois il se présente en masses feuilletées. Sa couleur varie du jaune-soufre au brun noirâtre. Sa composition est celle de la voltzine (*Schw. Journ. für Chemie*, LVII, 186).

L'oxysulfure $4ZnS,ZnO$ n'est pas attaqué par la potasse, ni par l'acide acétique même bouillant. Sous l'action de l'acide chlorhydrique, il se dissout en dégageant de l'hydrogène sulfuré.

Cet oxysulfure n'a pas été obtenu artificiellement.

SULFOCARBONATE DE ZINC.

Les sels de zinc donnent avec le sulfocarbonate de calcium un précipité blanc jaunâtre, qui desséché devient orange pâle et transparent : c'est du sulfocarbonate de zinc ZnS,CS^2 (Berzelius, *Trans. de l'Ac. roy. de Stockholm*, 1825, II).

SULFOPHOSPHURE DE ZINC.

$$Zn^2S^4Ph^3 = 223.$$

Préparation. — On fait un mélange de sulfure de phosphore liquide PhS et de sulfure de zinc précipité sec : on chauffe ce mélange dans un courant d'hydrogène sec, de manière à volatiliser complètement tout le sulfure de phosphore en excès. Il reste une matière rouge.

Si l'on chauffait trop, le produit se détruirait en redevenant blanc, il faudrait alors faire revenir le sulfure de phosphore sublimé, et recommencer à chauffer avec précaution (Berzelius, *Ann. der Chemie und Pharm.*, XLVI, 150).

Propriétés et composition. — Le sulfophosphure de zinc est une poudre d'un beau rouge-minium.

Chauffé au-dessous du rouge, il se dédouble en sulfure de phosphore qui distille, et en sulfure de zinc blanc qui reste.

Calciné à l'air, il prend feu, et brûle en donnant un résidu de métaphosphate de zinc.

L acide chlorhydrique le dissout avec un vif dégagement d'hydrogène sulfuré, et il reste du sulfure de phosphore Ph^3S^2 pulvérulent rouge.

Sa composition est représentée par la formule $Zn^2S^4Ph^3$.

Analyse.	Calculé.	Trouvé.
$2ZnS$	43,70	45,0
Ph^3S^2	56,30	55,0
$Zn^2S^4Ph^3$	100,00	100,0

SULFOARSÉNIURES DE ZINC.

Le sulfure de zinc peut s'unir aux sulfures d'arsenic AsS^3 et AsS^5, en donnant des sulfoarséniures. Quatre sulfoarséniures de zinc ont été signalés :

ZnS,AsS^3,
ZnS,AsS^5,
$2ZnS,AsS^5$,
$3ZnS,AsS^5$.

Trisulfoarséniure de sulfure de zinc ZnS,AsS^3. — Une solution aqueuse de monosulfure de sodium, saturée d'orpiment, donne avec les sels neutres de zinc un précipité volumineux jaune citron, qui devient orangé pâle par dessiccation. Chauffé jusqu'au rouge, il abandonne du trisulfure d'arsenic, et laisse une substance jaune dure et agglutinée, qui est un composé plus basique. A la température de fusion du verre, tout le sulfure d'arsenic est chassé, et il reste seulement le sulfure de zinc (Berzelius, *Ann de Pogg.*, VII, 145).

Pentasulfoarséniure monozincique ZnS,AsS^5. — Quand on traite par l'hydrogène sulfuré une dissolution qui contient à la fois un sel de zinc et du pentasulfure d'arsenic, on obtient un précipité jaune présentant cette composition. Cette réaction se produit même en présence de quantités notables d'acides minéraux (Wœhler, *Jahresber.*, XXI, 150).

Pentasulfoarséniure dizincique $2ZnS,AsS^5$. — Il se forme quand on ajoute à un sel de zinc une solution de pentasulfoarséniure disodique, $2NaS,AsS^5$. C'est une poudre volumineuse jaune qui devient d'un beau jaune orangé quand on la dessèche (Berzelius).

Pentasulfoarséniure trizincique $3ZnS,AsS^5$. — On l'obtient en précipitant un sel de zinc par le pentasulfoarséniure trisodique $3NaS,AsS^5$. C'est un précipité jaune pâle, qui, lorsqu'il est sec, est orangé comme le précédent (Berzelius).

SULFURE DOUBLE DE ZINC ET DE POTASSIUM.

$$3\,ZnS,KS \;\; = 200,9$$
$$3\,ZnS,K^2S = 401,8$$

Préparation. — R. Schneider a obtenu cette combinaison en fondant un mélange de 1 partie de sulfure de zinc pur et sec, avec 24 parties de carbonate de potasse et 24 parties de soufre : on maintient la fusion pendant dix minutes au rouge bien vif. La masse fondue, reprise par l'eau, donne un mélange de sulfure de zinc et de sulfure double potassique. Le sulfure de zinc ainsi obtenu est une poudre jaunâtre qui paraît au microscope un peu grossissant, constituée par des prismes déliés; un grossissement plus fort montre que ce sont des files d'octaèdres réguliers (1).

Le sulfure zincopotassique est formé par des feuillets incolores, beaucoup plus légers, et qui à cause de cette propriété peuvent facilement être séparés par lévigation du sulfure de zinc mélangé.

Propriétés et composition. — Le sulfure double de zinc et de potassium est constitué par des lamelles incolores, transparentes, parfois irisées, à éclat nacré. Leur forme paraît orthorhombique ; il y a des stries qui semblent parallèles à la courte diagonale du rhombe.

Ces cristaux sont inaltérables dans l'air sec à la température ordinaire.

Chauffés à l'abri de l'air, ou dans un courant d'hydrogène, ils ne sont nullement altérés, même au rouge, et conservent tout leur éclat.

Chauffés à l'air, ils s'oxydent à la surface.

L'eau froide et même l'eau bouillante ne leur enlèvent pas de sulfure de potassium.

Pourtant les acides, même très étendus, les attaquent violemment, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, et les dissolvent sans laisser de résidu. L'acide carbonique de l'air humide paraît lui-même agir à la longue; car les cristaux, abandonnés dans l'atmosphère humide, se recouvrent d'un peu d'hyposulfite de potasse.

Ces cristaux, mis au contact de solutions d'argent et de cuivre, échangent leur potassium contre le métal de ces liqueurs. Cette substitution, qui est totale et se produit d'elle-même, est une véritable pseudomorphose ; car les cristaux conservent leur forme et leur éclat. Le sulfure double d'indium et de potassium obtenu d'une manière analogue par R. Schneider se comporte de même (voy. Indium).

On obtient ainsi, au contact du nitrate d'argent, le sulfure double noir :

$$AgS,3\,ZnS;$$

(1) S'il en est ainsi, l'auteur aurait réalisé la synthèse de la blende, qu'aucune méthode n'a pu préparer (voy. ci-dessus), mais il faudrait que la forme régulière des cristaux soit bien établie, ce qui paraît difficile dans ces conditions d'observation.

avec une dissolution de sulfate de cuivre, on a le sulfure bleu d'acier foncé :

$$CuS,3ZnS.$$

Aucune action semblable ne se produit avec les sels de mercure, de plomb, ni avec les sels thalleux.

La composition du sulfure double de zinc et de potassium est, d'après les analyses de Schneider (*Ann. de Pogg.*, CXLIX, 386), représentée par KS,3ZnS.

		Calculé.	Trouvé.
K...........	= 39,10	19,51	19,37
2Zn........	= 97,80	48,59	48,28
4S.........	= 64,00	31,90	31,67
KZn^3S^4......	= 200,90	100,00	99,24

SULFURE DOUBLE DE ZINC ET DE SODIUM.

$$3ZnS,NaS = 184,8$$
$$3ZnS,Na^2S = 369,6$$

Préparation. — On l'obtient à peu près comme celui de potassium, en fondant au rouge très vif, pendant dix minutes, un mélange de 1 partie de sulfure de zinc, 12 parties de carbonate de soude, 12 parties de soufre. La masse, reprise par de l'eau bouillie, donne du sulfure double, mêlé d'un peu de sulfure de zinc cristallisé. On lave rapidement; on sèche sur du papier à filtre, puis on achève la dessiccation en chauffant doucement dans un courant d'hydrogène sec (Schneider).

Propriétés et composition. — Le sulfure double de zinc et de sodium est une poudre cristalline couleur chair. L'air sec l'oxyde légèrement, l'air humide, avec facilité, en donnant de l'hyposulfite de soude. L'eau le décompose lentement en lui prenant du sulfure de sodium. Les acides le dissolvent très rapidement avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Sa formule est, selon Schneider, semblable à celle du sel potassique, comme le montre l'analyse ci-jointe :

		Calculé.	Trouvé.
Na..........	= 23	12,46	12,12
3Zn.........	= 97,8	52,84	53,43
4S..........	= 64	34,70	34,46
$NaZn^3S^4$.......	= 184,8	100,00	100,01

SULFURE DOUBLE DE ZINC ET D'ANTIMOINE.

Le zinc forme, avec l'antimoine, un sulfure double, $3ZnS,SbS^5$. — Voyez, pour sa description, les antimoniosulfures (article ANTIMOINE).

SÉLÉNIURE DE ZINC.

$$ZnSe = 72,4$$
$$\text{Zn}Se = 144,8$$

Préparation. — 1° Si l'on chauffe un mélange de sélénium et de zinc, le sélénium s'étend sur la surface du zinc, puis distille en laissant une couche jaune-citron formée par du séléniure de zinc (Berzelius).

2° Pour préparer le séléniure, on chauffe du zinc au rouge sombre dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène. Le sélénium placé dans une nacelle vers l'extrémité du tube, est porté vers 400 degrés : l'union des deux corps se fait avec incandescence, et on obtient le séléniure de zinc, poudre jaune amorphe que l'on chauffe à 400 degrés pour la débarrasser du sélénium en excès.

3° Pour obtenir le séléniure *cristallisé*, il suffit de le volatiliser lentement dans une atmosphère d'hydrogène. On a un sublimé de cristaux très nets (Margottet, *Ann. de l'Ecole normale*).

Propriétés et composition. — Le séléniure de zinc amorphe est une poudre jaune-paille.

Le séléniure cristallisé se présente sous forme de prismes hexagonaux très nets, jaunes par réflexion, rouges par transparence. Ils sont terminés par un pointement triple à 120 degrés. D'ailleurs, des lames taillées dans ces cristaux ne donnent aucun phénomène particulier dans la lumière polarisée : ils appartiennent donc au système cubique, comme la blende ; la forme est le dodécaèdre b^1, avec allongement de 6 faces en cône. La densité des cristaux est 5,40 (Margottet).

D'après Berzelius, le séléniure de zinc est attaqué par l'acide azotique étendu et froid, avec dégagement de vapeurs nitreuses. Il se dépose d'abord du sélénium pulvérulent rouge, qui se dissout ensuite dans la liqueur si on la chauffe.

La composition du séléniure de zinc est représentée par la formule ZnSe, analogue au sulfure ZnS. Nous donnons ici l'analyse de cristaux obtenus par M. Margottet.

		Calculé.	Trouvé.
Zn............	= 32,6	45,20	44,90
Se............	= 30,8	54,80	54,40
ZnSe.........	= 72,4	100,00	99,30

SÉLÉNIURE HYDRATÉ DE ZINC.

D'après Berzelius, le sulfure de potassium donne, avec les sels de zinc, un précipité rouge pâle, qui s'altère au contact de l'air, en devenant rouge plus foncé.

TELLURURE DE ZINC.

$$ZnTe = 96,6$$
$$ZnTe = 193,2$$

Le mélange de zinc et de tellure, chauffé, déflagre vivement en donnant du tellurure de zinc grisâtre et d'aspect cristallin.

Pour préparer le tellurure de zinc bien cristallisé, il suffit de sublimer cette masse grise dans un courant d'hydrogène lent (Margottet, *loc. cit.*).

Le tellurure préparé directement est une matière grise, douée de l'éclat métallique, poreuse, d'une cassure cristalline, difficile à fondre, mais qui se sublime au rouge sombre; sa poussière est rouge-cinabre.

Les cristaux sont des prismes hexagonaux réguliers, terminés par un pointement triple à 120 degrés, tout à fait semblables aux cristaux de séléniure. Ils appartiennent au système cubique et leur forme est le dodécaèdre rhomboïdal b^1 allongé. Ils ont une couleur rouge-rubis par transparence et par réflexion. Leurs dimensions atteignent parfois 5 millimètres de long, pour 1 millimètre de côté. La densité des cristaux est 6,34 (Margottet).

Le tellurure de zinc est insoluble dans l'eau, dans les acides étendus et dans l'acide chlorhydrique concentré.

Sa composition est représentée par la formule ZnTe.

SULFOTELLURURE DE ZINC.

$$3ZnS,TeS^2.$$

Berzelius l'a obtenu en traitant un sel de zinc par le sulfotellurure de potassium $3KS,TeS^2$. C'est un précipité, tout d'abord jaune clair, qui brunit peu à peu.

BIBLIOGRAPHIE

OXYDES DE ZINC ET ZINCATES.

ANTHON. — Cadmies. *Journ. für prakt. Chem.*, IX, 4.
BERTHIER. — Action de la litharge sur l'oxyde de zinc. *Traité des Essais*, I, 515.
BERZELIUS. — Sous-oxyde de zinc. *Journal de chimie de Schweigger*, VI, 284; *Ann. de chim. et de phys.* [1], LXXXVII, 146.
BLAKE. — Zinc rouge. *Sill. Amer. J.* [2], XXXI, 371.
BŒDEKER. — Dihydrate d'oxyde de zinc. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCIV, 358.
BROOKS. — Densité de l'oxyde anhydre. *Ann. de Pogg.*, LXXIV, 339.
G. BRUGELMANN. — Cristaux et densité de l'oxyde anhydre. *Ann. de Pogg.* (N. F.), II, 466 et IV, 277; *Zeitschrift für Anal. Chemie*, XIX, 283.
BRUNNER. — Préparation de l'oxyde anhydre. *Dinglers Polytechn. Journal*, CL, 376.
CLÉMENT et DESORMES. — Réduction de l'oxyde par le charbon. *Ann. de chim. et de phys.* [1], XXXIX, 28.
CORNU. — Hydrate d'oxyde cristallisé. *Bull. de la Soc. chim.*, V, 1863, 64.
DARLINGTON. — Préparation du blanc de zinc. *Chem. Cent.*, 1863, 957.
DAUBRÉE — Oxyde cristallisé. *Comptes rendus*, XXXIX, 202; Aluminate de zinc cristallisé. *Comptes rendus*, XXXIX, 153.
DELESSE. — Oxyde cristallisé. *Thèse sur l'emploi de l'anal. chim. dans les recherches de minéralogie*, 1843, 56.
DESCLOIZEAUX. — Oxyde cristallisé. *Ann. des Mines* [4], I, 488.
DESPRETZ. — Réduction de l'oxyde de carbone; action du soufre. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLIII, 222.
DIESEL. — Changement de couleur de l'oxyde par la chaleur. *Pharm. Cent.*, 1851, 958.
DITTE. — Chaleur de formation de l'oxyde. *Comptes rendus*, LXXII, 765 et 858.
EBELMEN. — Spinelles de zinc. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIII, 34.
FIRNHABER. — Solution de l'oxyde dans l'ammoniaque. *Schweig.*, XLII, 246.
FREMY. — Zincate de potasse cristallisé. *Comptes rendus*, XV, 1106.
GENTH. — Gahnite. *Sill. Am. J.* [2], XXXIII, 196.
GUYTON DE MORVEAU. — Couleurs au blanc de zinc. *Mém. de l'Acad. de Dijon*, 1783
HVOSLEF. — Action du phosphore sur l'oxyde. *Ann. der Chem. und Pharm.*, C, 99.
JORDAN. — Oxyde cristallisé. *Wien. Akad. Ber.*, XI, 8.
KOCH. — Cristaux de l'oxyde. *Beitrage zur Kenntniss. Kryst. Hüttenprod.*, Gœttingen, 1822.
LAPSCHIN et TICHANOWITSCH. — Décomposition de l'oxyde par la pile. *Bull. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, IV, 81; *Jahresberichte*, 1861, 51.
LŒVY. — Cristaux d'oxyde de zinc. *Ann. des Mines* [4], IV, 517.
MILLER. — Cristaux des cadmies. *Philos. Magaz.* [4], XVI, 292.
MULLER. — Action de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de zinc. *Répert.* IV, 381.
NICKLÈS. — Hydrate d'oxyde de zinc, cristallisé. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXII, 21.
J. PERCY et SMITH. — Volatilité de l'oxyde; action de la silice, l'acide borique. *Traité de métallurgie*, de Percy, traduction française, V, 424, et 434.
A. B. PRESCOTT. — Zincates de potasse, de soude et d'ammoniaque. *Amer. Chem. Soc.*, II, 27.
RAMMELSBERG. — Oxyde cristallisé des cadmies. *Ann. de Pogg.*, LXIV, 187.
REGNAULT. — Cristaux d'oxyde artificiels. *Ann. des mines* [3], IX, 16.
ROSE. — Cristaux des cadmies. *Krystallochem. mineralsystem.*, 1852, 64.
RUNGE. — Zincates alcalins, hydrate cristallisé. *Ann. de Pogg.*, XVI, 129.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Préparation de l'oxyde de zinc cristallisé. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIII, 477.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et CARON. — Spinelle de zinc. *Comptes rendus*, XLVI, 764.
SANDER. — Aluminate de zinc hydraté. *Ann. der Chem. und Pharm.*, IX, 181.
SCHABUS. — Cristaux d'oxyde. *Wien. Akad. Ber.*, XI, 8.
SCHINDLER. — Oxydes et zincates. *Mag. Pharm.*, XXXI, 167, et XXXVI, 43.
SIDOT. — Oxyde de zinc cristallisé. *Comptes rendus*, LXIX, 302.
A. STELZNER. et H. SCHULTZE. — Spinelles des moufles à zinc. *Jahrbuch für das Berg' und Hüttenwesen im Kön. Sachsen*, 1881, 9; *Dinglers Pol. Journ.*, CCXLII, 52.

Thenard. — Peroxyde de zinc. *Ann. de chim. et de phys.* [2], IX, 55.
Vernon. — Cristaux des cadmies. *Philos. Mag. Ann.*, VII, 401.
Vom Rath. — Cristaux des cadmies. *Ann. de Pogg.*, CXXII, 406 et CXLIV, 580.
Weber. — Cristaux des cadmies. *Jahrbuch miner.*, 1859, 82.
Withney. — Zinc rouge. *Ann. de Pogg.*, LXXI, 169.
Wittstein. — Zincate d'ammoniaque. *Répert.*, LVII, 60.

SULFURE, SÉLÉNIURE, TELLURURE ET DÉRIVÉS.

Arfwedson. — Oxysulfure de zinc. *Ann. de Pogg.*, I, 59.
E. Becquerel. — Sulfure de zinc phosphorescent. *Journ. de phys.* [1], VI, 137.
M. Berthelot. — Sulfure et sulfhydrate de zinc. *Ann. de chim. et de phys.* [5], IV, 201.
Berthier. — Propriétés chimiques du sulfure. *Traité des Essais*, II, 599.
Berzelius. — Action des acides sur le sulfure de zinc. *Journ. für Chem. Schweiggers*, VI.
— Sulfocarbonate de zinc. *Transact. de l'Acad. Roy. de Stockholm*, II, 1825.
— Sulfophosphure de zinc. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLVI, 150; *Traité de chimie*, IV, 59.
— Sulfoarséniures de zinc. *Ann. de Pogg.*, VII, 145.
Breithaupt. — Wurtzite. *Jahrb. Min*,. 1862, 483.
— Oxysulfure de zinc. *Journ. für prakt. Chem.*, XVI, 477.
Ph. de Clermont. — Action des sels ammoniacaux sur le sulfure. *Bull. de la Soc. chim.*, 1879.
Despretz. — Préparation du sulfure. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLIII, 228.
Durocher. — Préparation de sulfure cristallisé. *Comptes rendus*, XXXII, 823.
Fournet. — Voltzine. *Ann. des Mines* [3], III, 519.
Frésénius. — Sulfure hydraté. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXII, 263.
Friedel. — Formation de la blende par compression. *Bull. de la Soc. chim.*, XL, 526; Wurtzite d'Oruro. *Comptes rendus*, LII, 1861, 983; Sulfure cristallisé artificiel. *Comptes rendus*, LIII, 1001.
Geiger et Reimann. — Sulfure hydraté. *Mag. Pharm.*, XXXI, 178.
T. H. Henry. — Blende pure de New-Jersey. *Phil. Magaz.*, 1851, [4], I, 23.
Jackson. — Blende. *Dana*, 1854, 45.
Jeannetaz, Néel et Clermont. — Production de blende par compression. *Bull. de la Soc. chim.*, XL, 1883, 51.
Kersten. — Oxysulfure de zinc. *Schweig. Journ. für Chem.*, LVII, 186.
Kuhlemann. — Blende. *Jahresber.*, 1856, 832.
Margottet. — Séléniure et tellurure cristallisés. *Ann. de l'École normale*, 1879; *Thèse de doctorat*, Paris, 1879.
Percy et Smith. — Sulfure de zinc. *Traité de métall. de Percy*, 437 et suiv.
Plattner. — Blende. *Die Probirkunst*, Leipzig, 1853, 33.
Rammelsberg. Oxysulfure. *Ann. de Pogg.*, LXIV, 188.
Regnault. — Action de l'eau sur le sulfure. *Ann. des mines* [3], XI, 46.
Rivot, Beudant, Daguin. — Sulfure de zinc. *Ann. des mines* [5], IV, 221.
Rose. — Formation du sulfure de zinc. *Ann. de Pogg.*, CX, 120.
Sadebeck. — Formes de la blende. *Zeitschrift der geol. Gesell.*, XXI, 620 et XXIV, 179.
H. Sainte-Claire Deville et Troost. — Préparation du sulfure cristallisé. *Comptes rendus*, LII, 920.
H. Schiff. — Pentasulfure de zinc. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXV, 74.
R. Schneider. — Sulfures doubles de zinc et de potassium, sodium, argent, cuivre. *Ann. de Pogg.*, CXLIX, 381.
Schuler. — Préparation du sulfure cristallisé. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVII, 34.
Schwarz. — Formation du sulfure. *Ber. d. Deuts. Chem. Gesell.*, XV, 2505.
De Sénarmont. — Préparation de sulfure cristallisé. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXII, 129.
Sidot. — Préparation du sulfure cristallisé. *Comptes rendus*, LXII, 999 et LXIII, 188.
Souchay. — Sulfure hydraté. *Zeitsch. für analyt. Chem.* VII, 78.
W. Spring. — Production de blende par compression. *Bull. de l'Acad. roy. de Belg.* [2], XLIX, 5; *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXII, 170; *Bull. de la Soc. chim.*, XL, 520.
Thomsen. — Sulfhydrate de sulfure de zinc. *Ber. der Deutsch. Chem. Gesell.*, 1878, 2044.
Thomson. — Sulfure. *Ann. of philos.*, 1814.
Wöhler. — Sulfoarséniure de zinc. *Berz. Jahresb.*, XXI, 150.

COMBINAISONS DU ZINC AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE, LE FLUOR.

Le chlore, le brome, l'iode, le fluor ne forment avec le zinc qu'un seul composé très bien défini.

Le chlorure, le bromure, l'iodure de zinc, de même que les composés correspondants du magnésium, subissent une décomposition partielle en présence de l'eau : cette action est ici moins profonde, et donne lieu à la formation d'oxychlorures, oxybromures, oxyiodures.

Ils se combinent tous les trois au gaz ammoniac en donnant chacun plusieurs combinaisons bien définies.

Ils s'unissent avec une grande facilité aux chlorures, bromures, iodures des autres métaux, pour donner des sels doubles en général très bien cristallisés. Cette dernière propriété appartient aussi au plus haut degré au fluorure de zinc, qui fournit ainsi un très grand nombre de fluorures doubles.

Nous décrirons successivement le chlorure, le bromure, l'iodure, le fluorure, en faisant suivre chacun d'eux des composés qui s'y rattachent.

CHLORURE DE ZINC.

$$ZnCl = 68,1 = 2 \text{ vol.}$$
$$ZnCl^2 = 136,2 = 4 \text{ vol.}$$

CHLORURE ANHYDRE.

Préparation. — Le chlore, en se combinant avec le zinc, dégage beaucoup plus de chaleur :

$$Cl + Zn = ZnCl \textit{ anhydre}, \text{ dégage } + 48^{Cal},6.$$

Aussi la formation du chlorure de zinc est-elle facile, soit à partir des deux éléments libres, soit à partir de l'un d'eux et d'une combinaison de l'autre formée avec moins de chaleur : de là les diverses méthodes qui permettent d'obtenir le chlorure anhydre. Ce sont :

1° Chloruration directe du zinc ;

2° Action du chlore sur un composé du zinc, par exemple sur l'oxyde ;

3° Action du zinc sur un chlorure.

4° Action d'un composé de zinc sur un chlorure;
5° Déshydratation du chlorure hydraté.
Nous allons dire quelques mots de chacun de ces moyens.

1° *Chloruration directe du zinc.* — Si l'on fait passer du chlore sec sur du zinc chauffé au rouge, le chlorure se forme avec incandescence, distille et se sublime en aiguilles blanches dans les parties plus froides du tube.

Si le zinc est divisé en poudre ou en copeaux minces, il s'enflamme à froid dans le chlore, et continue à y brûler avec une flamme blanche (Davy) (1).

2° *Action du chlore sur l'oxyde de zinc.* — On peut préparer le chlorure de zinc en faisant arriver un courant de chlore sur de l'oxyde chauffé au rouge.

3° *Action du zinc sur un chlorure.* — Le zinc réduit, en se chlorurant, les chlorures formés avec moins de chaleur que le chlorure de zinc.

On peut préparer ce dernier en chauffant au rouge un mélange de deux parties de chlorure de mercure, et d'une partie de tournure de zinc.

Il se forme aussi du chlorure de zinc quand on fait passer sur du zinc chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, du chlorure de silicium, entraîné par un courant d'hydrogène : le silicium se dépose en cristaux (Beketoff, *Bull. de la Soc. chim.*, 1859, 22).

D'après le même chimiste la vapeur de zinc agit de même, mais imparfaitement sur le chlorure de baryum (voy. *Propriétés chimiques du zinc, action des chlorures*).

4° *Action d'un sel de zinc sur un chlorure.* — On obtient du chlorure de zinc en distillant un mélange de 1 partie d'oxyde de zinc et de 2 parties de chlorhydrate d'ammoniaque.

On peut se servir avec succès d'un mélange à équivalents égaux de sulfate de zinc desséché et de chlorure de calcium sec : s'il y a du fer dans les produits employés, il passe à l'état de chlorure dans les premières portions. On obtient ainsi les 4/5 du rendement théorique (Persoz, *Comptes rendus*, 1859).

Le chlorure de sodium employé autrefois pour cette préparation ne donne pas de bons résultats.

5° *Déshydratation du chlorure hydraté.* — La solution aqueuse de chlorure de zinc (voy. ci-dessous), évaporée à consistance sirupeuse, puis à siccité, dégage un peu d'acide chlorhydrique et fournit une masse blanche, qui est un mélange de chlorure et d'oxychlorure (J. Davy, *Joural für Chem. und Phys. Schweiggers*, X, 331).

Cette masse, distillée au rouge dans une cornue, peut donner du chlorure pur, à condition qu'on élimine les premières parties, qui contiennent toujours un peu d'eau.

(1) D'après R. Cowper (*Journ. Chem. Soc.*, 1883, 153), le chlore bien desséché par plusieurs tubes à chlorure de calcium, n'attaque pas à froid les feuilles de zinc.

Propriétés physiques. — Le chlorure de zinc anhydre est un corps solide blanc grisâtre, à demi transparent, mou comme de la cire. Les anciens chimistes l'appelaient *beurre de zinc*.

Sa densité est 2,753 (Bœdeker).

Sa chaleur spécifique à l'état solide est d'après les mesures de Regnault, égale à 0,136, ce qui fait pour 1 équivalent de chlorure :

$$ZnCl = 68,1 \ldots\ldots\ldots\ldots 9,2$$

Chauffé, il fond avec facilité, un peu au-dessus de 100 degrés d'après H. Davy, plus vraisemblablement, d'après J. Davy, au-dessous du rouge sombre. Par refroidissement il passe par un état pâteux.

Il se sublime au rouge en aiguilles blanches.

Sa densité de vapeur a été mesurée par V. et C. Meyer (*Ber. der Deutsch. Chem. Gesell.*, 1879, 1195). En opérant à 890 degrés, ils ont trouvé :

4,53.

Cette densité correspond à $ZnCl = 2$ vol., le calcul indiquerait 4,70 (1).

La résistance électrique du chlorure de zinc a été étudiée par F. Braun (*Ann. de Pogg.*, 1874, CLIV, 161).

En prenant pour unité la résistance du mercure normal, celle du chlorure est :

Chlorure solide.........	1149×10^4
Chlorure fondu.........	1164×10^3

La résistance diminue donc considérablement au moment de la liquéfaction.

Le chlorure de zinc est excessivement soluble dans l'eau et attire fortement l'humidité de l'air, où il tombe rapidement en déliquescence.

En se dissolvant, il dégage par équivalent :

Cal.
+ 7,8 (Thomsen).
+ 7,5 (Graham).
+ 8,0 (Favre).

Il possède une saveur brûlante très désagréable (Papenguth, *Scherers Nord. Ann.*, II, 143).

Propriétés chimiques et composition. — L'avidité extrême que le chlorure de zinc a pour l'eau, en fait un déshydratant très énergique. Il agit sur les matières organiques, comme ferait l'acide sulfurique concentré.

(1) A 890 degrés le chlorure de zinc n'attaque pas la porcelaine; il n'en est plus de même au rouge orange (température de fusion de la fonte). Il se forme alors du silicate de zinc, et du chlore est mis en liberté (V. et C. Meyer).

D'après Balard, il attaque l'alcool amylique, lui enlève toute l'eau, en mettant en liberté l'amylène, qui se polymérise partiellement.

L'alcool ordinaire absolu n'est pas attaqué, mais le dissout, et d'après Graham, la solution évaporée abandonne de petits cristaux ayant pour formule :

$$C^4H^6O^2,2ZnCl.$$

Il charbonne le bois et peut effectuer la saponification des graisses neutres.

L'acide sulfurique concentré chaud, l'attaque vivement : tout l'acide chlorhydrique se dégage, il ne reste que du sulfate de zinc (Vogel).

A chaud il se combine avec l'hydrogène phosphoré, en donnant du phosphure de zinc et de l'acide chlorhydrique (Rose).

Il est décomposé au rouge par l'aluminium, qui prend le chlore, et laisse le zinc sous forme de culot fondu (Flavitzki). Cette réaction est prévue par la règle du travail maximum, l'aluminium dégageant avec le chlore plus de chaleur que le zinc.

La composition du chlorure de zinc est représentée par ZnCl.

Zn............	= 32,6	47,87
Cl..............	= 35,5	52,13
ZnCl............	= 68,1	100,00

CHLORURE HYDRATÉ.

Préparation. — La dissolution de chlorure de zinc s'obtient avec la plus grande facilité, par divers procédés comparables à ceux qui donnent le chlorure anhydre :

1° En dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu le zinc métallique pur, ou l'oxyde, ou le carbonate purs ;

2° En traitant par le zinc la solution d'un chlorure métallique dont le métal est déplacé par le zinc, par exemple de chlorure de cuivre;

3° En faisant réagir par double décomposition du sulfate de zinc sur un chlorure, pouvant donner un sulfate insoluble et séparable par filtration.

Papenguth recommandait dans ce but le chlorure de calcium, qui se transforme en sulfate de chaux insoluble. Mais la réaction peut même réussir en quelque manière avec le chlorure de sodium : une liqueur contenant équivalents égaux de sulfate de zinc et de sel marin dissous, donne par cristallisation au-dessus de 10 degrés du sulfate double de zinc et de sodium; mais, si on opère à zéro, il se dépose du sulfate de soude pur, le chlorure de zinc restant dissous (Kessler, *Jour. de pharm. et de chim.* [3], XXXVI, 274);

4° On peut enfin faire dissoudre, ou simplement liquéfier par déliquescence le chlorure anhydre.

Propriétés de la dissolution. — La solution de chlorure de zinc est incolore;

elle a une saveur extrêmement désagréable, et ingérée à faible dose, elle provoque énergiquement les vomissements.

La densité des solutions diversement concentrées a été étudiée par Kremers (*Ann. de Pogg.*, CV, 367).

En voici les principaux résultats qui se rapportent à la température de 19°,5 :

	gr.	gr.	gr.	gr.
Poids de ZnCl dans 100 gr. d'eau	15,111	34,808	59,959	97,075
Poids de ZnCl dans 100 gr. de liqueur.	13,876	25,819	37,483	49,257
Densités des solutions.........	1,1275	1,2466	1,3869	1,5551

Le même auteur a aussi étudié les dilatations de ces solutions.

Leur chaleur spécifique a été mesurée par Marignac (*Arch. des Sc. de la Bib. de Genève*, 1876). Pour un équivalent de chlorure ZnCl = 68,1, il a trouvé entre 19 et 51 degrés :

	Chaleur spécifique.	Produit par l'équivalent.
ZnCl + 10 HO............	0,6212	98,2
ZnCl + 15 HO............	0,7042	143,0
ZnCl + 25 HO............	0,7960	233,3
ZnCl + 50 HO............	0,8842	458,0
ZnCl + 100 HO...........	0,9330	903,5
ZnCl + 200 HO...........	0,9590	1791,5

Les indices de réfraction de ces solutions ont été étudiés par Fouqué. (*Comptes rendus*, XLIV, 121).

La dissolution de chlorure de zinc agit énergiquement si elle est concentrée, sur les fibres végétales, qu'elle détruit; elle dissout la soie (Persoz).

Si on l'évapore à consistance sirupeuse, elle perd un peu d'acide chlorhydrique, et laisse finalement une masse butyreuse blanche, extrêmement déliquescente, qui reprise par l'eau donne une solution trouble, à cause de l'oxychlorure formé.

Si, pendant l'évaporation, on additionne d'un peu d'acide chlorhydrique concentré, on obtient d'après Schindler de petits octaèdres extrêmement déliquescents de chlorure hydraté ZnCl,HO.

Voici l'analyse faite par Schindler :

		Calculé.	Trouvé.
Zn...........	= 32,6	42,21	39,80
Cl...........	= 35,5	46,10	43,81
HO...........	= 9,0	11,69	16,39
ZnCl,HO.......	= 77,1	100,00	100,00

Les nombres trouvés par Schindler se rapportent plutôt à la formule 2ZnCl, 3HO. Telle est la composition qui me paraît devoir être adoptée pour le moment.

(Eau calculée pour cette formule.......16,53 pour 100.)

Usages. — La solution de chlorure de zinc est très employée comme désinfectant : on en fait depuis quelque temps un usage considérable pour imprégner les traverses de chemin de fer faites avec des bois mous. Les bois ainsi injectés résistent parfaitement à tout développement mycodermique. Elle sert pour la préparation industrielle de l'oxychlorure. Le chlorure commercial doit être exempt d'acide libre. On le falsifie quelquefois avec du chlorure de calcium, mais cette fraude est facile à déceler par l'addition d'acide sulfurique étendu qui ne doit pas donner de précipité.

La solution concentrée peut servir comme bain pour chauffer les substances au-dessus de 100 degrés.

CHLORURES DE ZINC AMMONIACAUX.

Le chlorure de zinc forme plusieurs combinaisons avec l'ammoniaque. Ce sont par ordre de richesse décroissante en gaz ammoniac, et en négligeant les quantités d'eau qui peuvent varier pour chacune :

$$5AzH^3,2ZnCl,$$
$$2AzH^3,ZnCl,$$
$$AzH^3,ZnCl,$$
$$AzH^3,2ZnCl.$$

Nous allons décrire dans cet ordre, les nombreux chlorure ammoniacaux.

Il y a des combinaisons analogues de chlorure de zinc avec l'aniline et la toluidine (voyez l'histoire de ces bases).

CHLORURE AMMONIACAL ($5AzH^3,2ZnCl,2HO$).

On dissout du chlorure de zinc pur dans de l'ammoniaque concentrée et refroidie, jusqu'à saturation ; puis on fait passer dans la liqueur du gaz ammoniac jusqu'à refus. Il se forme un précipité abondant cristallin, on chauffe doucement pour le redissoudre. Par refroidissement on obtient de gros octaèdres réguliers dont les faces sont en gradins (E. Divers, *Chem. News*, XVIII, 13). C'est le chlorure $5AzH^3,2ZnCl,2HO$.

Ces octaèdres sont très solubles dans une petite quantité d'eau : un excès de ce liquide donne un dépôt blanc d'oxychlorure.

A l'air ils perdent du gaz ammoniac, deviennent opaques et finissent par tomber en déliquescence.

Ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique étendu, avec un dégagement de chaleur de $46^{Cal},9$, pour 1 équivalent (G. André, *Comptes rendus*, XCIV, 903).

On en déduit leur chaleur de formation :

$$5AzH^3\ gaz + 2ZnCl\ sol. + 2HO\ sol.,\ \text{dégage}\ 73^{Cal},24.$$

CHLORURE AMMONIACAL ($2AzH^3, ZnCl, HO$).

On dirige un courant de gaz ammoniac à travers une solution chaude et concentrée de chlorure de zinc, jusqu'à ce que le précipité formé soit redissous, puis on laisse refroidir. On obtient de la sorte des feuillets nacrés, doux au toucher, qui ont pour composition $2AzH^3$, ZnCl,HO (Kane (1), *Ann. de phys. et de chim.* [2], LXXII, 290).

D'après Dehérain, la combinaison serait anhydre.

Chauffé à 150 degrés, il se transforme dans le suivant.

CHLORURES AMMONIACAUX DE LA FORME $AzH^3, ZnCl$.

On a signalé plusieurs chlorures de cette composition, différant entre eux par la quantité d'eau.

D'abord le composé : AzH^3,ZnCl, décrit par plusieurs observateurs. Kane lui attribue 1/2 équivalent d'eau. G. André a indiqué trois hydrates :

$$4(AzH^3, ZnCl), HO,$$
$$5(AzH^3, ZnCl), 2HO,$$
$$2(AzH^3, ZnCl), HO.$$

α. — AzH^3, ZnCl. — On le désigne souvent sous le nom de *chlorure de zinc-ammonium* (AzH^3Zn)Cl.

1° Pour le préparer, on peut, d'après Kane, évaporer lentement les eaux mères qui ont fourni le chlorure diammoniacal.

2° Il se dépose également de la solution obtenue en dissolvant le zinc dans du chlorhydrate d'ammoniaque concentré : cette opération se fait aisément en présence de cuivre ou d'argent (Ritthausen, *Journ. für prakt. Chem*, LX, 473).

3° Il se forme en cristaux isolés parfois très nets sur le zinc dans la pile de Leclanché, d'après E. Priwoznik (*Pogg. Ann.*, CXLII, 467, et *Ber. der Deutsch. Chem. Gesell.*, 1876, 612); on aurait l'équation :

$$Zn + 2MnO^2 + AzH^4Cl = ZnCl, AzH^3 + Mn^2O^3 + HO.$$

Cette manière de voir a été combattue par G. Davis, qui assignait à ces cristaux la composition :

$$2(ZnO, HO), AzH^4Cl$$

(*Chem. News*, XXV, 1872, 265), mais E. Priwoznik a démontré l'exactitude de sa première assertion.

(1) Kane a trouvé que 100 parties du sel renfermaient 31,40 de chlore ; le calcul indique 31,98.

4° Enfin, d'après Kane, le chlorure diammoniacal chauffé à 150 degrés se transforme en chlorure de zinc-ammonium.

Le chlorure de zinc-ammonium est en cristaux nacrés inaltérables à l'air, et appartenant au système orthorhombique.

Les cristaux étudiés par Marignac (*Ann. des Mines* [5], XII) présentent le prisme m, terminé par un biseau e^1. Il y a quelquefois la base p, rarement de de petites facettes a^1 (fig. 5). Ces cristaux sont souvent maclés parallèlement à m (fig. 6).

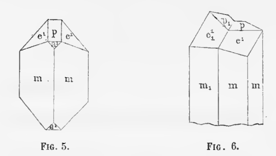


Fig. 5. Fig. 6.

Angles des cristaux :

	Calculé.	Trouvé.
$m : m$..........	94° 56′	94° 56′ *
$m : e^1$..........	117° 47′	117° 47′ *
$m : a^1$..........	122° 3′	»
$p : e^1$..........	136° 24′	136° 30′
$e^1 : e^1$..........	92° 49′	93° 00′
$p : a^1$..........	133° 56′	134° 00′

Le chlorure de zinc-ammonium, chauffé, perd du gaz ammoniac. Il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans le chlorhydrate d'ammoniaque chaud, d'où il peut très bien cristalliser.

Sa composition est, d'après Kane, 2 (AzH^3, ZnCl),HO ; d'après Marignac et Ritthausen, le corps est anhydre.

		Calculé.	Marignac.	Kane.
AzH^3..........	= 17,0	20,00	19,77	»
Zn............	= 32,6	38,23	37,28	35,61
Cl.	= 35,5	41,77	41,10	39,47
AzH^3ZnCl......	= 85,1	100,00	98,15	»

β. — 4 (AzH^3,ZnCl), HO. — G. André l'a obtenu directement en faisant passer du gaz ammoniac dans une solution chaude et concentrée, jusqu'à redissolution du précipité formé (voy. ci-dessus la préparation du chlorure diammoniacal). Les cristaux obtenus sont décomposables par un excès d'eau.

Ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique étendu, en dégageant par équivalent $+ 27^{Cal},5$. On en déduit :

$$4\,ZnCl\ sol. + 4\,AzH^3\ gaz. + HO\ sol. \ldots\ldots\ldots \text{dégage } 87^{Cal},4.$$

Analyse de ces cristaux :

	Calculé.	Trouvé.	
ZnCl	77,92	78,20	
AzH^3	19,48	19,10	
HO	2,60	2,70	(par différence).
	100,00	100,00	

γ. — 5 (AzH^3,ZnCl),2 HO. — On le prépare en dissolvant à refus de l'oxyde de zinc précipité dans une dissolution concentrée et bouillante de chlorhydrate d'ammoniaque. La liqueur abandonnée à l'évaporation spontanée donne ces cristaux (G. André).

δ. — 2 (AzH^3,ZnCl),HO. — Ce sont des cristaux qui se forment quand on concentre fortement la liqueur obtenue selon γ (André).

CHLORURE AMMONIACAL (AzH^3, 2 ZnCl).

1° On peut l'obtenir directement : d'après Persoz, le chlorure de zinc anhydre absorbe le gaz ammoniac, mais à chaud seulement $\frac{1}{2}$ équivalent, par équivalent de chlorure.

2° On le prépare en fondant le chlorure de zinc-ammonium AzH^3,ZnCl. La moitié du gaz ammoniac se dégage, et il reste un liquide clair qui, par refroidissement, se prend en une masse gommeuse jaune d'ambre, très peu cristalline, qui répond à la composition indiquée.

Kane a trouvé pour 100, 42,5 de zinc. Le calcul indique 42,48.

Chauffé au rouge, il distille sans décomposition ; au contact de l'eau, il se détruit en donnant du chlorure de zinc-ammonium qui se dissout, et un oxychlorure insoluble ZnCl, 6 ZnO, 6 HO.

CHLORURES DE ZINC ET D'AMMONIUM.

Le chlorure de zinc donne avec le chlorhydrate d'ammoniaque plusieurs chlorures doubles cristallisés :

AzH^4Cl,2 ZnCl,4 HO,
AzH^4Cl,ZnCl,
3 AzH^4Cl,2 ZnCl,
2 AzH^4Cl,ZnCl.

Nous allons les décrire successivement.

CHLORURE DOUBLE ($AzH^4Zn^2Cl^3, 4HO$).

Il se produit dans une solution renfermant 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque pour 2 parties de chlorure de zinc (Hautz, *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXVI, 287).

Ce sont des cristaux qui paraissent orthorhombiques, et présentent les faces du prisme m, surmonté des biseaux e^1 et a^1, et modifié par les faces longitudinales g^1.

Ils sont très solubles, presque déliquescents. Ils perdent leur eau à 135 degrés.

		Calculé.	Trouvé.
AzH^4	= 18,0	7,98	8,00
Zn^2	= 65,2	28,83	29,05
Cl^3	= 106,5	47,23	46,46
4HO	= 36,0	15,96	16,26
$AzH^4Zn^2Cl^3, 4HO$	= 225,7	100,00	99,77

CHLORURE DOUBLE (AzH^4ZnCl^2).

On le prépare en évaporant un mélange à équivalents égaux des deux chlorures dissous. (Pierre, *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVI, 250).

Rammelsberg a obtenu le même résultat (*Ann. de Pogg.*, XCIV, 567).

Le chlorure ainsi préparé est anhydre, sa composition est représentée par la formule AzH^4ZnCl^2. Il est sans doute identique au chlorure préparé par Schindler (*Mag. der Pharm.*, XXXVI, 47), en évaporant une solution de 1 partie d'oxyde de zinc dans l'acide chlorhydrique concentré, additionné de 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce sont l'un et l'autre des lames rectangulaires larges et brillantes.

Schindler les obtenait aussi en dissolvant de l'hydrate d'oxyde de zinc dans une solution chaude de chlorhydrate d'ammoniaque, qui les abandonne au refroidissement. Mais il leur attribuait 1 équivalent d'eau : ce serait alors AzH^4ZnCl^2, HO (1).

Voici les nombres trouvés dans les analyses des divers observateurs :

		Calculé.	Pierre.	Marignac.	Schindler.
AzH^4	= 18,0	14,82	»	»	»
Zn	= 32,6	26,75	26,65	27,52	24,94
Cl^2	= 71,0	58,43	58,66	57,82	55,43
AzH^4ZnCl^2	= 121,6	100,00	»		»

(1) André leur attribue 1/3 équivalent d'eau.

Propriétés. — Le chlorure double $AzH^4Cl,ZnCl$ forme des cristaux lamellaires brillants qui appartiennent au système orthorhombique.

Ils ont, outre les faces du prisme m, peu développées, une zone verticale formée avec m par les faces g^1 et h^1, et par un prisme g^3. L'aspect tabulaire résulte de la prédominance des faces g^1. Il y a aussi les faces e^1, quelquefois $e^{1/3}$, rarement l'octaèdre $b^{1/2}$ (fig. 7).

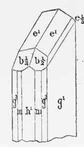


Fig. 7.

La mesure des angles est assez difficile, à cause de la déliquescence de la substance (Marignac, *Ann. des Mines* [5], XII, 1). Angles principaux :

$g^1 : m$.......... $= 125° 52'$
$g^1 : g^3$.......... $= 145° 20'$
$g^1 : e^1$.......... $= 119° 29'$
$m : b^{1/2}$......... $= 133° 59'$

La densité de ce sel est :

1,72 à 1,77 (Bœdecker).
1,879 (Schiff).

Il se conserve sans altération dans l'air sec, mais il tombe en déliquescence dans l'air humide.

Il est soluble dans 0,66 d'eau froide et dans 0,28 d'eau bouillante (Golfier-Bassayre, *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXX, 344).

Sa chaleur de dissolution est, pour 1 équivalent :

$$+ 1^{Cal},08.$$

D'ailleurs en liqueurs étendues, on trouve que :

$ZnCl$ *dissous* $+ AzH^4Cl$ *dissous*, dégage $+ 0^{Cal},22$.

On en déduit la chaleur de formation à l'état solide :

$ZnCl$ *sol.* $+ AzH^4Cl$ *sol.* $= AzH^4ZnCl^2$, dégage environ $+ 2^{Cal},32$ par équivalent.

Le chlorure double AzH^4ZnCl^2 se dédouble quand on le chauffe. Il a une saveur métallique très désagréable.

CHLORURE DOUBLE ($3AzH^4Cl, 2ZnCl$).

Ce sel se produit quand on évapore une solution des deux chlorures composants (avec un excès de chlorhydrate ammonique). On l'obtient ordinairement en évaporant les eaux mères qui ont fourni le précédent (Marignac).

Ce sont des prismes orthorhombiques, où le prisme primitif m est peu développé; h^1 et g^1 dominent. Ils sont terminés par un pointement formé des faces octaédriques $b^{1/2}$, et des biseaux e^1, $e^{1/2}$ (fig. 8).

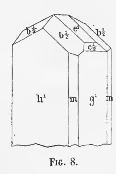


Fig. 8.

Angles principaux :

$m : m$	=	104° 0′	
$m : h^1$	=	142° 0′	
$m : g^1$	=	128° 0′	
$b^{1/2} : b^{1/2}$	=	125° 12′ 107° 50′	(pointement).
$e^1 : e^1$	=	110° 36′	(sommet).
$e^1 : g^1$	=	124° 42′	
$e^{1/2} : e^{1/2}$	=	71° 40′	
$m : e^1$	=	110° 31′	

Macles parallèles aux faces du prisme.

Marignac a fait remarquer que, si l'on change la position du prisme primitif, on obtient une forme identique, avec le chlorure double $AzH^4Cl,ZnCl$.

Il suffit de le retourner, de manière que la face h^1 devienne la base p, m devient a^1, g^1 devient h^1, $e^{1/2}$ devient m.

Les angles observés, et qui sont très voisins se correspondent : c'est un cas fort singulier d'isomorphisme.

La composition de ce chlorure a été fixée, par Marignac, à $3AzH^4Cl, 2ZnCl$.

	Calculé.	Trouvé.
$3\,AzH^4$	18,21	»
$2\,Zn$	21,92	22,39
$5\,Cl$	59,87	59,53
$3\,AzH^4,2\,Zn,5\,Cl$	100,00	»

CHLORURE DOUBLE ($2\,AzH^4Cl,ZnCl$).

On l'obtient d'après Dehérain (*Thèse de doctorat*, 1859) en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le chlorure de zinc diammoniacal, $2\,AzH^3,ZnCl$ (+HO?). La liqueur évaporée donne des aiguilles dentelées incolores.

		Calculé.	Trouvé.
$2\,AzH^4$	= 36	20,57	»
Zn	= 32,6	18,57	18,5
$3\,Cl$	= 106,5	60,68	59,7
$2\,AzH^4Cl,ZnCl$	= 175,1	100,00	»

CHLORURE DOUBLE DE ZINC ET DE POTASSIUM.

$$KCl,ZnCl = 142,6$$
$$2KCl,ZnCl^2 = 285,2$$

On le prépare en laissant évaporer le mélange des deux chlorures, il se dépose, même en présence d'un excès de l'un ou de l'autre sel (Pierre, Marignac, Rammelsberg, *loc. cit.*).

On a des cristaux orthorhombiques, isomorphes, avec le chlorure double d'ammonium AzH^4ZnCl^2.

Faces : m, h^1, g^1, $b^{1/2}$, e^1, $e^{1/2}$ (Rammelsberg).
m, h^1, g^1, g^3, $g^{3/2}$, $b^{1/2}$, e^1 (Marignac).

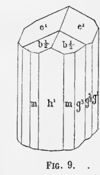


FIG. 9.

Les nombreuses faces m, h^1, g^1, g^3, $g^{3/2}$ en zone prismatique donnent un aspect prismatique allongé : il y a quelquefois un aplatissement selon g^1 (fig. 9).

Angles principaux observés :

Zone prismatique.	$m : m$.......	= 108° 40′
	$g^1 : g^{3/2}$......	= 155° 10′
	$g^1 : g^3$.......	= 137° 6′
	$g^1 : m$.......	= 125° 40′
	$e^1 : g^1$.......	= 120° 16′
	$e^1 : e^1$.......	= 119° 39′ (sommet).
	$b^{1/2} : m$......	= 135°

Ce sel est très déliquescent. Il est partiellement décomposé par l'eau. La liqueur obtenue par déliquescence spontanée à 21 degrés, et qui contient 2 de ZnCl pour 98 de chlorure double, renferme 74,5 de sel et 25,5 d'eau pour 100. Il fond de 400 à 420 degrés, un peu avant le zinc, sans se décomposer (Marignac, 1884).

Sa densité est 2,297 (Schiff).

Je citerai les analyses de Pierre et Marignac (1) :

		Calculé.	Pierre.	Marignac.
K............	= 39	27,37	»	»
Zn...........	= 32,6	22,81	22,68	23,12
Cl^2...........	= 71	49,82	49,54	49,43
$KZnCl^2$........	= 142,6	100,00	»	»

Schindler décrit le chlorure double ZnCl,KCl,HO, analogue à son chlorure double d'ammonium : il est probable que c'est le composé qui précède.

CHLORURE DOUBLE DE ZINC ET DE SODIUM.

$$NaCl,ZnCl,3HO = 153,6$$
$$2\,NaCl,ZnCl^2,3\,H^2O = 307,2$$

Quand on évapore rapidement un mélange de chlorures dissous, on obtient des feuillets hexagonaux (Schindler).

Si l'évaporation est lente, on n'a que des cristaux cubiques de sel marin.

Le chlorure double obtenu est extrêmement déliquescent.

Il est formé de petits prismes hexagonaux réguliers, basés et souvent terminés par un pointement à six faces b^1 (Marignac).

Analyse due à Marignac :

		Calculé.	Trouvé.
Na..................	= 23	14,99	»
Zn..................	= 32,6	21,17	21,55
2 Cl.................	= 71	46,25	45,73
3 HO................	= 27	17,59	17,89
$NaZnCl^2$,3 HO.........	= 153,6	100,00	»

(1) Marignac s'est servi récemment de ce sel pour faire l'équivalent du zinc (*Ann. de chim. et de phys.* [5], 1884, I, 309).

CHLORURE DOUBLE DE ZINC ET DE BARYUM.

$ZnCl,BaCl,4HO$.

On l'obtient par cristallisation du mélange des deux chlorures, en petites aiguilles incolores, déliquescentes, dont la densité est 2,845 (Warner, *Chem. News*, XXVII, 271, et XXVIII, 186).

CHLORURE DOUBLE DE ZINC ET DE MAGNÉSIUM.

$ZnCl,MgCl,6HO$.

Ce sel double se prépare comme le précédent, par le mélange des solutions chaudes et concentrées des deux chlorures. On a des prismes orthorhombiques, très déliquescents (Warner).

CHLORURES DOUBLES DES MÉTAUX ULTÉRIEURS.

Le chlorure de zinc forme avec quelques autres chlorures métalliques des chlorures doubles, qui seront décrits ultérieurement à côté des métaux correspondants.

Le chlorure de mercure HgCl donne un chlorure double en aiguilles très déliquescentes (Bonsdorff).

Le sesquichlorure d'or se combine également : on a décrit : $ZnCl,Au^2Cl^3$, $8HO$, clinorhombique (Topsoë), et $ZnCl,Au^2Cl^3$, $12HO$, orthorhombique (Bonsdorff).

Il en est de même des chlorures de platine. Il y a les chlorures doubles :

$ZnCl,PtCl$,

petits cristaux obtenus par Hünefeld ;

$ZnCl,PtCl^2,6HO$,

en rhomboèdres, décrits par Bonsdorff.

Le chlorure de palladium se comporte de même et donne aussi par simple mélange des solutions :

$ZnCl,PdCl^2,6HO$,

en rhomboèdres de même angle (Topsoë).

OXYCHLORURES DE ZINC.

Formation. — Les conditions de formation des oxychlorures de zinc sont nombreuses :

1° On peut d'abord en obtenir directement par la combinaison du chlorure avec l'oxyde. Quand on mélange de l'oxyde de zinc avec une solution concentrée de chlorure de zinc, on observe un dégagement de chaleur notable, puis, si l'on opère à froid, la masse s'épaissit, devient pâteuse, puis dure.

2° On peut produire des oxychlorures en dissolvant du zinc métallique dans une solution de chlorure de zinc : de l'hydrogène se dégage, et le chlorure basique se précipite.

3° Quand on évapore du chlorure de zinc jusqu'à consistance sirupeuse, il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le sirop, encore limpide, devient gélatineux par refroidissement, à cause du dépôt partiel d'un oxychlorure hydraté, qui se redissout quand on chauffe. Cette liqueur sirupeuse, additionnée d'eau, fournit un précipité blanc volumineux d'oxychlorure.

On parvient tout de suite à cette solution en saturant d'oxyde de zinc de l'acide chlorhydrique concentré et chaud.

4° On obtient aussi des oxychlorures en détruisant par un excès d'eau les chlorures ammoniacaux de zinc.

5° La formation des oxychlorures n'exige pas d'ailleurs l'intervention de l'eau. Si l'on projette sur du zinc fondu et recouvert d'une couche d'oxyde, quelques fragments de chlorhydrate d'ammoniaque, il se dégage du gaz ammoniac, et il se forme une couche d'oxychlorure de zinc, au-dessous de laquelle le zinc se trouve parfaitement brillant (Bunsen, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLVI, 265).

Composition. — La composition des oxychlorures fournis par les divers procédés de préparation est assez variée ; en négligeant l'évaluation des quantités d'eau, qui peut donner lieu à des variations spéciales selon le mode de dessiccation du produit, nous trouvons décrits, par divers chimistes, huit composés différents :

$$ZnCl,2\,ZnO + Aq.$$
$$ZnCl,5/2\,ZnO + Aq.$$
$$ZnCl,3\,ZnO + Aq.$$
$$ZnCl,4\,ZnO + Aq.$$
$$ZnCl,5\,ZnO + Aq.$$
$$ZnCl,6\,ZnO + Aq.$$
$$ZnCl,8\,ZnO + Aq.$$
$$ZnCl,9\,ZnO + Aq.$$

Dans cette série, la quantité d'oxyde uni au chlorure croît d'une manière à peu près continue.

D'autre part, parmi tous ces produits, un seul paraît cristallisé, et encore

d'une manière confuse, et d'ailleurs une même préparation a donné à divers observateurs des résultats discordants. Nous devons sans doute en conclure que, le plus souvent, on ne produit que de véritables mélanges, la formule des vrais oxychlorures étant difficile à établir.

Ces circonstances ne nous permettent pas de faire successivement, et par ordre, l'histoire de ces divers corps. Nous étudierons plutôt l'un après l'autre les divers modes de formation.

I. — OXYCHLORURES FORMÉS PAR DISSOLUTION DE L'OXYDE.

1° On dissout de l'oxyde de zinc dans une solution moyennement concentrée et chaude de chlorure de zinc : la liqueur filtrée abandonne par refroidissement de petits octaèdres nacrés qui, d'après Schindler (*Mag. de pharm.*, XXXVI, 45), ont comme composition ZnCl,3 ZnO,2 HO.

			Calculé.	Schindler.
ZnCl	=	68,1	32,77	32,5
3 ZnO	=	121,8	58,55	58,8
2 HO	=	18,0	8,68	7,7
Zn^4ClO^3,2 HO	=	207,9	100,00	99,0

Cet oxychlorure, qui paraît bien défini, est peu soluble dans l'eau : il se dissout mieux dans le chlorure de zinc, d'où il peut recristalliser. Il est attaqué facilement par les acides ; la potasse, la soude, l'ammoniaque le dissolvent également avec rapidité.

2° G. André (*Comptes rendus*, XCIV, 1524) a opéré d'une manière un peu différente. On met dans 400 grammes d'eau 150 grammes de chlorure de zinc fondu et 40 grammes d'oxyde, et on dissout à l'ébullition le précipité dans une solution de sel ammoniac. On obtient par refroidissement une poudre blanche, qui, séchée sur du papier, est :

2 ZnCl,5 ZnO,26 HO.

L'eau froide lui enlève du chlorure de zinc et finit par laisser l'oxychlorure :

ZnCl,4 ZnO,11 HO.

Ce corps se dissout facilement dans les alcalis et dans les acides. Sa dissolution, dans l'acide chlorhydrique étendu, dégage par équivalent $+ 38^{Cal},3$. On en déduit sa chaleur de formation :

ZnCl *sol.* + 4 ZnO *sol.* + 11 HO *liq.*... dégage $+ 3^{Cal},2$.

3° Quand on chauffe pendant cinq heures à 200 degrés de l'oxyde de zinc

avec un peu d'eau et du chlorure de zinc fondu, on obtient de petits cristaux brillants qui renferment :

$$ZnCl,2ZnO,4HO \text{ (André).}$$

II. — OXYCHLORURES FORMÉS PAR PRÉCIPITATION INCOMPLÈTE.

1° On ajoute de la potasse à une solution de chlorure de zinc, jusqu'à ce que la liqueur ait une réaction alcaline. On obtient alors, d'après Kane (*Ann. de chimie et de phys.* [2], LXXII, 296), un oxychlorure :

$$ZnCl,9ZnO + 14HO.$$

C'est une poudre blanche, douce au toucher, qui retient énergiquement le chlore uni au zinc, quand on la fait bouillir avec du carbonate de potasse.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'ammoniaque. Elle contient 14 HO (Kane a trouvé 22,68 pour 100, le calcul indique 22,56). Déshydratée complètement par la chaleur, elle reprend lentement à l'air 4 équivalents d'eau et devient :

$$ZnCl,9ZnO,4HO.$$

Mise à digérer avec du chlorure de zinc, elle fixe du chlorure et devient :

$$ZnCl,3ZnO,4HO.$$

2° Quand on verse de l'ammoniaque dans une solution de chlorure de zinc, jusqu'à redissoudre une portion du précipité formé, on obtient, d'après Kane, une poudre blanche qui, desséchée à la température ordinaire, est :

$$ZnCl,6ZnO,10HO.$$

(Eau trouvée : 23,25 pour 100 ; calculée : 22,56.)

Desséchée à 82 degrés, elle perd 4 équivalents d'eau et devient :

$$ZnCl,6ZnO,6HO.$$

Voici les résultats de l'analyse de ce corps :

		Calculé.	Kane.
ZnCl	= 68,1	18,63	19,18
6ZnO	= 243,6	66,57	65,84
6HO	= 54,0	14,80	15,02
$Zn^7ClO^6,6HO$	= 365,7	100,00	100,00

Chauffé au rouge, cet oxychlorure perd de l'eau et du chlorure de zinc, en laissant un oxychlorure plus basique. Il est insoluble dans l'eau.

3° Quand on précipite le chlorure de zinc par une quantité insuffisante d'ammoniaque, on obtient immédiatement un des composés qui précèdent. Mais, si l'on abandonne le précipité au contact de la liqueur, il se transforme en se chlorurant et devient :

D'après Kane........ ZnCl,3 ZnO,4 HO.
D'après André ...... ZnCl,3 ZnO,5 HO.

C'est une poudre blanche, douce au toucher, qui, desséchée à 100 degrés, devient :

ZnCl,3 ZnO,2 HO,

c'est-à-dire identique au premier oxychlorure décrit. Sa chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique étendu est (André) :

$+ 30^{Cal},6$ par équivalent.

On en déduit sa chaleur de formation :

ZnCl *sol.* + 3 ZnO *sol.* + Aq. *liq.*, dégage $+ 2^{Cal},6$.

III. — OXYCHLORURES DÉRIVÉS DE L'ÉVAPORATION DU CHLORURE DE ZINC.

On évapore à consistance sirupeuse du chlorure de zinc dissous : la liqueur étendue d'eau fournit un précipité blanc floconneux d'oxychlorure.

Schindler l'a trouvé formé par le composé :

ZnCl,9 ZnO,3 HO (1).

D'après G. André, le précipité, séché à froid dans le vide, est :

ZnCl,5 ZnO,8 HO.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, en dégageant par équivalent, $+47^{Cal},8$.

(1) Analyse de ce composé :

	Calculé.	Schindler.
ZnCl.	14,80	14,41
9 ZnO	79,33	79,88
3 HO	5,87	5,71
	100,00	100,00

On déduit que :

$$ZnCl\ sol. + 5\,ZnO\ sol. + 8\,HO\ liq.,\ \text{dégage} + 2^{Cal},5.$$

On voit que les chaleurs de formation sont assez voisines pour tous ces oxychlorures, rapportés à 1 équivalent de chlorure de zinc.

IV. — Oxychlorures provenant des chlorures ammoniacaux.

L'action d'une quantité d'eau notable, sur les chlorures ammoniacaux du zinc :

$$AzH^2ZnCl\ (+ Aq.?)$$
$$AzH^3(ZnCl)^2,$$

fournit d'après Kane, l'oxychlorure déjà décrit :

$$ZnCl,6ZnO,10\,HO.$$

G. André est arrivé à un résultat différent : en traitant par l'eau le chlorure $AzH^3,ZnCl + Aq.$ et lavant le précipité obtenu, jusqu'à ce que l'eau ne prenne plus de chlore, puis séchant à froid dans le vide, il a obtenu le corps :

$$ZnCl,8ZnO,10\,HO.$$

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, en dégageant par équivalent $+73^{Cal},8$.

On en tire :

$$ZnCl\ sol. + 8\,ZnO\ sol. + 10\,HO\ liq.,\ \text{dégage} + 1^{Cal},4.$$

EMPLOI INDUSTRIEL DES OXYCHLORURES DE ZINC.

Les oxychlorures de zinc ont reçu des applications assez nombreuses, fondées principalement sur la propriété indiquée plus haut, que possède le mélange de chlorure et d'oxyde, de durcir promptement par le fait de leur combinaison.

Peinture. — Sorel, qui a tant fait pour l'industrie du zinc (ce fut pour ainsi dire l'inventeur de la galvanisation du fer), indiqua en 1855 une peinture à l'oxychlorure de zinc, supprimant l'emploi de l'huile, de l'essence de térébenthine et des siccatifs. On délaye l'oxyde de zinc (blanc de zinc), au moment d'en faire usage, dans une solution de chlorure de zinc à 58 degrés Baumé, addi-

tionnée d'un peu de carbonate de soude. On applique sur les surfaces à recouvrir, et en moins de quelques heures il est adhérent et dur.

Cette peinture est mate, d'un beau blanc; elle est très solide, et peut être lavée et brossée sans inconvénient. Elle est sans odeur, très économique, et peut recouvrir le bois, la pierre, les métaux, la toile. On peut donner une couche par heure en été, toutes les deux heures en hiver.

Si l'on n'ajoutait pas du carbonate de soude au chlorure, le mélange durcirait trop rapidement.

Stucs et mastics. — Sorel a composé un stuc à base d'oxychlorure : il mélangeait le chlorure de zinc avec du blanc de zinc et de la fécule de pomme de terre. Ce ciment est très dur, mais il craint l'humidité et doit être recouvert de vernis imperméable.

On a proposé une composition analogue comme lut pour les appareils de chimie. On fait une pâte d'oxyde de zinc, de sable fin et de chlorure de zinc (de densité 1,26), puis on l'applique sur les parties à mastiquer, après les avoir mouillées de chlorure de zinc (Tollens, *Krit. Zeitsch. f. Chem.*, 1867, 594).

Les dentistes emploient également, pour obturer les dents cariées, un mastic blanc à base d'oxychlorure, et formé en ajoutant à 50 parties de chlorure de zinc (densité 1,6), 3 parties d'oxyde de zinc, 1 partie de verre porphyrisé, et 1 partie de borax dissous dans un peu d'eau (Feichtinger, *Dingl. polyt. Journ.*, CL, 78).

Pouvoir dissolvant. — La solution concentrée d'oxychlorure de zinc possède quelques-unes des propriétés du chlorure, mais elle agit moins énergiquement comme agent de déshydratation. Elle dissout la soie, sans détruire les fibres végétales : Persoz a appliqué cette propriété pour séparer la soie du coton, au moyen d'une dissolution obtenue par l'ébullition de chlorure de zinc de densité 1,7 avec de l'oxyde de zinc.

OXYCHLORURES AMMONIACAUX DE ZINC.

Il existe plusieurs oxychlorures ammoniacaux de zinc : la plupart ont été décrits récemment par G. André (*Thèse de doctorat*, Paris, 1884, p. 24). Les voici par ordre de richesse en oxyde :

$$6\,ZnCl, 6\,AzH^3, ZnO, 4\,HO,$$
$$4\,ZnCl, 4\,AzH^3, ZnO, 2\,HO,$$
$$5\,ZnCl, 5\,AzH^3, 2\,ZnO, 7\,HO,$$
$$6\,ZnCl, 5\,AzH^3, 3\,ZnO, 3\,HO,$$
$$ZnCl, AzH^3, 2\,ZnO, 3\,HO,$$
$$ZnCl, AzH^3, 3\,ZnO, 5\,HO.$$

On voit que toutes ces formules, sauf une, se ramènent au type :

$$m\,(ZnCl, AzH^3) + n\,ZnO + Aq.$$

1° *Composé formé par dissolution ammoniacale du chlorure de zinc.* — Quand on dissout du chlorure de zinc anhydre dans de l'ammoniaque pure et concentrée, le liquide s'échauffe jusqu'à l'ébullition ; si on concentre ensuite la liqueur claire, on a un abondant précipité cristallin qui paraît contenir :

$6(ZnCl,AzH^3),ZnO,4HO$ (André, *loc. cit.*).

	Calculé.	Trouvé.
ZnO.......	6,90	6,71
$6AzH^3$.......	17,39	17,46
6ZnCl.......	69,57	69,62
4HO.......	6,14	»
	100,00	»

Ces cristaux sont immédiatement décomposés par l'eau avec formation d'oxychlorure insoluble ; l'alcool les décompose seulement à l'ébullition. Ils sont peu altérables à l'air et dégagent de l'ammoniaque quand on les chauffe dans un petit tube.

La chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique étendu est de $+47^{Cal},82$.

On en tire :

$6ZnCl$ *sol.* $+ 6AzH^3$ *gaz.* $+ ZnO$ *sol.* $+ 4HO$ *sol.* dégage $+131^{Cal},72$.

D'après la chaleur dégagée par le composé $4ZnCl,4AzH^3$, on voit que :

$6ZnCl,6AzH^3,3HO + ZnO,HO$.....dégage environ $+2^{Cal}$.

2° *Composés formés par l'action de l'eau sur les chlorures ammoniacaux.* — En chauffant pendant cinq heures en tube scellé à 200 degrés, du chlorure $2(ZnCl,AzH^3),HO$, avec un excès d'eau, André a obtenu après quinze heures de refroidissement lent, des lamelles nacrées légères et brillantes, disposées en groupes rayonnés, qui répondent à la formule :

$ZnCl,3ZnO,AzH^3,5HO$.

L'eau les détruit.

J. Allan avait préparé ce corps en ajoutant de l'alcool à une solution ammoniacale de chlorure de zinc (*Ann. der Chem. und Pharm.*, LX, p. 107). Ce procédé n'a pas réussi à G. André.

André a obtenu d'une manière analogue le composé voisin :

$ZnCl,AzH^3,2ZnO,3HO$.

3° *Composés produits par dissolution d'oxyde de zinc.* — Si l'on sature avec de l'oxyde de zinc précipité une solution de 50 grammes de

$ZnCl$ et de 50 grammes de AzH^4Cl dans 300 grammes d'eau, il se dépose par refroidissement un oxychlorure blanc amorphe, qui séché sur du papier, contient, d'après André :

$$6\,ZnCl,5\,AzH^3,3\,ZnO,13\,HO.$$

L'eau froide le détruit peu à peu, en laissant un oxychlorure $ZnCl,4\,ZnO,14\,HO$, qui retient encore un peu d'ammoniaque.

En dissolvant de l'oxyde de zinc à une douce chaleur dans l'eau mère du chlorure $4\,(ZnCl,AzH^3),HO$, sous l'influence d'un courant de gaz ammoniac, André a obtenu par refroidissement un précipité cristallin renfermant :

$$5\,(ZnCl,AzH^3),2\,ZnO,7\,HO.$$

Il a préparé d'une manière analogue le composé voisin :

$$4\,(ZnCl,AzH^3),ZnO,2\,HO.$$

On peut dans ces préparations remplacer l'oxyde de zinc par des oxychlorures.

CHLORURES DOUBLES BASIQUES DE ZINC ET D'AMMONIUM.

$2\,ZnCl,ZnO,4\,AzH^4Cl$. — En chauffant une solution de chlorure de zinc avec de l'oxyde, puis versant à l'ébullition du chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur devienne claire, on obtient par filtration et refroidissement un oxychlorure en poudre fine (voy. ci-dessus, *préparation I*).

Les eaux mères séparées, puis concentrées à moitié, donnent de beaux cristaux, qui présentent cette composition (André). Ils sont solubles dans une petite quantité d'eau, mais décomposables par un excès avec formation de flocons blancs d'oxychlorure.

Dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, ils dégagent par équivalent $+4^{Cal},76$.

On en tire :

$$2\,ZnCl\ sol. + ZnO\ sol. + 4\,AzH^4Cl\ sol.,\ \text{dégage}\ + 3^{Cal},24.$$

$3\,ZnCl,ZnO,5\,AzH^4Cl$. — Les eaux mères du précédent donnent aussi des cristaux présentant cette constitution. La chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué est par équivalent $+8^{Cal},09$ (André).

On en déduit que :

$$3\,ZnCl + ZnO + 5\,AzH^4Cl\ (solides),\ \text{dégage}\ + 3^{Cal},71.$$

BROMURE DE ZINC.

$$ZnBr = 112,6$$
$$ZnBr^2 = 225,2$$

Préparation. — Le bromure de zinc est formé à partir des éléments avec un dégagement de chaleur assez grand. D'après Thomsen :

$$Zn + Br = ZnBr \textit{ anhydre}$$

dégage... { (brome gazeux)........ $+ 43^{Cal},1$.
(brome liquide)........ $+ 39^{Cal},1$.

Le nombre qui se rapporte à l'action du brome gazeux est extrêmement voisin de celui qui exprime la chaleur de formation de l'oxyde :

$$Zn + O = ZnO \textit{ anhydre}, \text{ dégage } + 43^{Cal},2.$$

Le brome et l'oxygène agissent donc sur le zinc avec une même énergie; leur action commune donnera lieu à des équilibres, sans doute à la formation d'oxybromures, mais il ne sera pas possible de préparer le bromure par l'action du brome sur l'oxyde, ni l'oxyde par oxydation du bromure.

On pourra préparer le bromure de zinc :

1° A partir des éléments;

2° A partir du bromure dissous.

1° *Union directe du brome et du zinc.* — Si l'on verse du brome sur du zinc, la combinaison ne se produit qu'à la surface, mais ne se poursuit pas.

Pour obtenir le bromure, on fait passer la vapeur de brome sur du zinc chauffé au rouge : l'union se fait avec incandescence, et le bromure est sublimé (Berthemot, *Journ. de pharm.*, XIV, 610).

2° *Déshydratation de la solution de bromure.* — On obtient une dissolution de bromure de zinc quand on met du zinc dans de l'acide bromhydrique; le métal se dissout avec dégagement d'hydrogène. On peut y arriver aussi en ajoutant de l'oxyde de zinc à de l'acide bromhydrique.

Cette solution fortement concentrée, se prend en une masse confusément cristalline, formée de bromure mélangé d'eau et d'oxyde de zinc. On continue à chauffer pour chasser l'eau, puis on porte la masse jusqu'au rouge, le bromure distille et se sublime en aiguilles blanches.

Propriétés. — Le bromure de zinc distillé se présente en aiguilles blanches très déliquescentes, qui sont orthorhombiques (Nordenskiöld, *Vet. Akad. Handl.*, 1874). Sa densité est 3,643.

Il se sublime en aiguilles, fusibles en un liquide jaune d'après Lœvig, incolore d'après Berthemot.

Il est très déliquescent et extrêmement soluble dans l'eau. Sa chaleur de dissolution est pour un équivalent :

$$ZnBr = 112{,}6 \ldots\ldots \quad + 7^{Cal}{,}5 \text{ (Favre, Thomsen).}$$

Kremers a mesuré (*loc. cit.*) les densités et les dilatations des solutions de bromure de zinc à diverses concentrations. Voici quelques résultats se rapportant à la température de 19°,5 :

Densité des solutions.	Poids de bromure dans 100 grammes d'eau.	Poids de bromure dans 100 grammes de solution.
—	gr.	gr.
1,1849	22,4	18,301
1,3519	46,4	31,694
1,5276	76,0	43,182
1,7082	111,2	52,652
1,8525	144,4	59,083
2,1027	213,0	68,057
1,1715	20,6	»
1,377	42,6	»
1,5276	76,0	»
1,6101	91,4	»
1,8797	150,3	»
2,1441	224,7	»
2,3914	318,3	»

Le bromure de zinc a une saveur douce et styptique.

Il se dissout également dans l'alcool et dans l'éther, avec lequel il forme, d'après Nicklès, un composé instable, fumant à l'air (*Comptes rendus*, LII, 870).

Il se dissout dans l'ammoniaque.

Les acides le détruisent facilement.

L'oxygène l'attaque au rouge sombre, en dégageant du brome, mais sans que la transformation en oxyde soit totale ; il se forme sans doute un oxybromure, correspondant au maximum thermique.

La composition du bromure de zinc est semblable à celle du chlorure ; c'est ZnBr sans eau.

		Calculé.	Trouvé (Berthemot).
Zn...........	= 32,6	28,89	29,25
Br...........	= 80,0	71,11	70,75
ZnBr.........	= 112,6	100,00	100,00

BROMURES DE ZINC AMMONIACAUX.

On a décrit plusieurs combinaisons du bromure de zinc avec le gaz ammoniac ; ce sont, en négligeant les quantités d'eau variables pour l'un d'eux :

$$ZnBr,AzH^3,$$
$$3ZnBr,4AzH^3,$$
$$3ZnBr,5AzH^3,$$
$$2ZnBr,5AzH^3.$$

Tous ces bromures ammoniacaux perdent de l'ammoniaque quand on les chauffe; l'eau les décompose en donnant de l'oxyde de zinc, et une liqueur qui ne contient plus de zinc, mais seulement du bromhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque.

$ZnBr,AzH^3 + Aq.$ — *Bromure de zinc-ammonium.* — Quand on dissout du bromure de zinc dans de l'ammoniaque chaude, et qu'on évapore la liqueur, on obtient par refroidissement des octaèdres réguliers, incolores, qui, d'après Rammelsberg (*Ann. de Pogg.*, LV, 240), sont :

$$AzH^3,ZnBr.$$

G. André (*Comptes rendus*, 1883, XCVI, 704) lui attribue 1 équivalent d'eau; ce serait :

$$AzH^3,ZnBr,HO.$$

Voici l'analyse de Rammelsberg :

			Calculé.	Trouvé.
AzH^3........	=	17,0	13,13	12,98
Zn..........	=	32,6	25,09	25,82
Br..........	=	80,0	61,78	59,87
$AzH^3,ZnBr$....	=	129,6	100,00	98,67

Ces octaèdres chauffés fondent en perdant tout le gaz ammoniac. L'eau, surtout chaude, les détruit immédiatement en oxyde.

Si l'on fait digérer de l'oxyde de zinc précipité dans une solution bouillante de bromhydrate d'ammoniaque (100 grammes de sel pour 300 grammes d'eau), on obtient une liqueur qui, filtrée, abandonne par refroidissement des mamelons formés d'aiguilles blanches déliées. Ces cristaux séchés sur du papier paraissent être $ZnBr,AzH^3$; l'auteur (G. André) leur attribue 1/3 équivalent d'eau; voici son analyse :

	Calculé.	Trouvé.
3 Br	60,37	60,52
3 Zn	24,52	24,63
3 AzH^3	12,83	12,50
HO	2,28	»
3 (AzH^3,ZnBr),HO	100,00	»

Ses propriétés sont celles indiquées pour le précédent. Traité par l'eau en tube scellé à 200 degrés, il donne des écailles cristallines blanches qui renferment :

$$AzH^3,ZnBr,3\,ZnO,5\,HO.$$

Sa chaleur de dissolution dans l'acide bromhydrique étendu est pour

3 ZnBr,3 AzH^3,HO, de $+$ 18^{Cal},25.

On en déduit :

3 ZnBr *sol.* $+$ 3 AzH^3 *gaz.* $+$ HO *sol.*, dégage $+$ 65^{Cal},34.

3 ZnBr, 4 AzH^3, 2 HO. — G. André l'obtient en dissolvant le bromure de zinc dans l'ammoniaque froide et en excès. La liqueur évaporée donne des cristaux.

L'eau, surtout chaude, l'altère très rapidement. Sa chaleur de formation est :

3 ZnBr *sol.* $+$ 4 AzH^3 *gaz.* $+$ 2HO *liq*..... dégage $+$ 77^{Cal},05.

3 Zn Br, 5 Az H^3, HO. — On fait passer du gaz ammoniac dans une dissolution concentrée de bromure de zinc, jusqu'à redissolution du précipité formé. Le liquide évaporé donne de fines aiguilles de cette composition (G. André).

2 ZnBr, 5 AzH^3. — On dissout du bromure de zinc dans de l'ammoniaque refroidie, puis on fait arriver du gaz ammoniac jusqu'à formation d'un précipité cristallin abondant : on chauffe légèrement pour redissoudre; la solution refroidie fournit des cristaux volumineux et brillants 2 ZnBr, 5 AzH^3. Ils sont anhydres.

Ils dégagent de l'ammoniaque à froid, en perdant leur éclat. L'eau les décompose aisément (G. André).

Ce composé, dissous dans l'acide bromhydrique étendu, donne :

2 ZnBr,5 AzH^3 $+$ 5 HBr étendu..... dégage $+$ 37^{Cal},56.

D'où l'on déduit :

2 ZnBr *sol.* $+$ 5 AzH^3 *gaz*...... dégage $+$ 82^{Cal},24.

BROMURE DOUBLE DE ZINC ET D'AMMONIUM.

$AzH^4Br, ZnBr, HO = 219,6.$

On l'obtient en cristaux du mélange des solutions des deux chlorures.

Ce sont de grandes lamelles déliquescentes, dont la densité est 2,625 (Bœdeker, *Jahres berichte*, 1860, 17). La chaleur de dissolution dans l'eau est pour 1 équivalent de $- 0^{Cal},9$ (André).

OXYBROMURES DE ZINC.

Plusieurs oxybromures, formés par l'union directe de l'oxyde et du bromure, ont été signalés par G. André (*loc. cit.*). Ce sont :

$$ZnBr, 4ZnO + Aq.$$
$$ZnBr, 5ZnO + Aq.$$
$$ZnBr, 6ZnO + Aq.$$

Nous allons indiquer les conditions de formation.

Si l'on chauffe de l'oxyde de zinc dans une solution concentrée de bromure zincique, le liquide filtré abandonne par refroidissement des lamelles nacrées, qui sont :

$$ZnBr, 4ZnO, 13HO.$$

La chaleur de dissolution dans l'acide bromhydrique étendu est $+ 38^{Cal},8$.

Si l'on chauffe le même mélange de bromure et d'oxyde, à 200 degrés en tube scellé, on obtient de petits cristaux brillants qui sont $ZnBr, 5ZnO, 6HO$.

	Calculé.	Trouvé.
Zn..............	21,68	21,67
Br..............	52,84	52,51

En précipitant le bromure de zinc par une quantité insuffisante d'ammoniaque, on a l'oxybromure blanc amorphe :

$$ZnBr, 4ZnO, 19HO.$$

Sa chaleur de dissolution dans l'acide bromhydrique étendu est $+ 39^{Cal}$.

On chauffe 100 grammes de bromure de zinc avec 30 grammes d'oxyde, et on ajoute une solution concentrée de bromhydrate d'ammoniaque jusqu'à dissoudre tout l'oxyde ; il se dépose une poudre blanche amorphe, qui est :

$$ZnBr, 4ZnO, 10HO,$$

qui, lavée à l'eau froide, devient :

$$ZnBr,6\,ZnO,35\,HO.$$

(Ces deux corps retiennent un peu d'ammoniaque.)

Ce dernier, dissous dans l'acide bromhydrique dilué, dégage par équivalent $+ 54^{Cal},17$.

OXYBROMURE DE ZINC AMMONIACAL.

$$AzH^3ZnBr,3\,ZnO,5\,HO.$$

On l'obtient en décomposant par l'eau à 200 degrés en tube scellé, le bromure de zinc-ammonium. Ce sont des écailles légères, très brillantes, qui, séchées sur du papier, présentent cette composition (André) :

	Calculé.	Trouvé.
Br	27,02	26,44
Zn	43,91	43,63
AzH^3	5,74	5,76

Ce composé est détruit par l'eau, surtout à l'ébullition.

BROMURES DOUBLES DE ZINC ET DES MÉTAUX POSTÉRIEURS.

Le bromure de zinc s'unit directement à certains bromures métalliques ; les bromures doubles ainsi formés seront décrits ultérieurement à côté du métal correspondant. Je me bornerai à les signaler ici.

Le bromure d'or et de zinc cristallise en prismes décrits par Bonsdorff ; le chlorure de platine donne de même :

$$ZnBr,PtBr^2,12\,HO,$$

très bien cristallisé en rhomboèdres.

IODURE DE ZINC.

ZnIo = 159,6
~~Zn~~Io² = 319,2

Formation. — 1° L'iode et le zinc s'unissent facilement avec dégagement de chaleur, en donnant une masse incolore facile à fondre et pouvant se sublimer en cristaux quadrangulaires allongés (Gay-Lussac).

La chaleur dégagée par la formation de l'iodure de zinc a été évaluée par Thomsen :

Zn + Io = ZnIo *sol.*

dégage...	(Iode gazeux).........	$+ 30^{Cal},0$
	Iode solide...........	$+ 24^{Cal},6$

Le premier de ces nombres est inférieur à celui qui correspond à la formation de l'oxyde $+ 43^{Cal},2$. Aussi est-il impossible de préparer l'iodure de zinc par l'action de l'iode sur l'oxyde : la réaction inverse est au contraire facile.

2° On prépare la solution aqueuse d'iodure de zinc en dissolvant le zinc ou l'oxyde de zinc dans l'acide iodhydrique, ou simplement en faisant réagir l'iode sur le zinc en présence de l'eau, jusqu'à coloration de la liqueur.

Cette solution, évaporée à chaud, donne par refroidissement des octaèdres anhydres (Berthemot, *Journ. de pharm.*, XIV, 610). Évaporée à froid sur l'acide sulfurique, elle fournit des cubo-octaèdres anhydres (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, XLIII, 665).

Voici l'analyse donnée par Rammelsberg :

		Calculé.	Trouvé.
Zn.......... =	32,6	20,38	20,35
Io.......... =	127,0	79,62	»
ZnIo........ =	159,6	100,00	»

Propriétés. — L'iodure de zinc cristallise en octaèdres qui paraissent appartenir au système cubique. Il est sans doute dimorphe, car il est difficile de rapporter au cube les aiguilles quadrangulaires obtenues par Gay-Lussac dans sa sublimation.

Chauffé à l'abri de l'air, il fond et se sublime. Sa densité est 4,696 (Bœdeker).

Il est déliquescent et très soluble dans l'eau, en donnant une liqueur incolore.

La chaleur de dissolution est pour 1 équivalent, ZnIo = 159,6 :

+ 5,8 (Favre).
+ 5,65 (Thomsen).

Les densités des solutions de diverses concentrations ont été mesurées par Kremers (*Ann. de Pogg.*, CIII, 57 ; CIV, 133, et CXI, 60). Voici quelques résultats relatifs à la température de 19°,5 :

Densité des solutions.	Poids d'iodure dans 100 grammes d'eau.	Poids d'iodure dans 100 grammes de solution.
—	—	—
	gr.	gr.
1,1715	21,5	17,695
1,2340	30,0	23,077
1,3486	46,4	31,694
1,5121	74,4	42,650
1,5780	85,0	45,946
1,7871	129,0	56,332
1,9746	173,94	63,496
2,1583	232,0	69,879
2,3276	316,6	75,996

L'iodure de zinc, chauffé au contact de l'air, se détruit avec formation d'oxyde de zinc et élimination de tout l'iode. L'oxydation se produit même à la température ordinaire dans l'air humide, le zinc se transformant sans doute en hydrocarbonate (Buchner, *Repert. f. d. Pharm.*, LXVI, 204).

L'acide sulfurique l'attaque en donnant du sulfate de zinc, de l'iode et de l'acide sulfureux.

La solution d'iodure de zinc dissout facilement de l'iode en se colorant en brun. D'après Baup (*Repert. f. d. Pharm.*, XIV, 412), on peut dissoudre de la sorte 1 équivalent d'iode par équivalent d'iodure, et ce serait un véritable *biiodure de zinc.*

L'iodure de zinc concentré se trouble quand on l'étend d'eau, et dépose de l'oxyde de zinc gélatineux ne contenant pas d'iodure. Cette circonstance démontre qu'il y a dégagement d'acide iodhydrique pendant la concentration : la liqueur contient dès lors un oxyiodure soluble, destructible par un excès d'eau.

L'iodure de zinc se combine facilement aux iodures alcalins et à l'ammoniaque.

IODURES DE ZINC AMMONIACAUX.

On a décrit deux composés d'iodure de zinc et de gaz ammoniac :

$$ZnIo,2AzH^3,$$
$$2ZnIo,5AzH^3.$$

$ZnIo,2AzH^3$.— Quand on dissout de l'iodure de zinc dans l'ammoniaque, on obtient une liqueur qui, par évaporation à la température ordinaire, abandonne des prismes rectangulaires brillants présentant cette composition (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, XLVIII, 152).

		Calculé.	Trouvé.
$2AzH^3$..........	= 34,0	17,57	»
Zn..............	= 32,6	16,80	16,66
Io..............	= 127,0	65,63	»
$2AzH^3$,ZnIo.......	= 193,6	100,00	»

Ce sont des prismes blancs, très brillants, inaltérables à l'air sec. Ils appartiennent au système orthorhombique. Les faces h^1, g^1, qui prédominent, donnent l'aspect d'un prisme rectangulaire, couronné par l'octaèdre $b^{1/2}$ et par le biseau e^1 : celui-ci est souvent plus développé, et parfois l'une de ses faces s'étend beaucoup de manière à paraître une terminaison oblique du prisme. $b^{1/2}$ manque souvent, e^1 et g^1 ont un éclat vitreux, h^1 un éclat nacré (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, XC, 19).

Angles observés....	$e^1 : g^1$......	= 119° 55′
	$e^1 : b^{1/2}$.....	= 147° 52′
Angle calculé......	$e^1 : e^1$......	= 120° 10′

Ces cristaux chauffés se détruisent, en laissant de l'iodure, qui s'oxyde luimême à l'air.

Au contact de l'eau froide, ils se décomposent en donnant de l'oxyde de zinc hydraté pur; mais il reste du zinc dans la liqueur.

2 ZnIo,5 AzH^3. — L'iodure de zinc sec absorbe le gaz ammoniac sec avec dégagement de chaleur; la substance gonfle et prend la forme d'une poudre légère blanche (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, XLVIII, 152).

100 parties d'iodure fixent de la sorte 26,922 de gaz ammoniac; le calcul pour la formule 5 AzH^3, 2 ZnI, indique 26,65.

Ce composé se détruit immédiatement au contact de l'eau, en donnant de l'oxyde de zinc pur.

IODURE DOUBLE DE ZINC ET D'AMMONIUM.

$$AzH^4I,ZnI = 304,6.$$

Le mélange des dissolutions des deux iodures, évaporé lentement sur l'acide sulfurique, donne des cristaux très déliquescents, qui paraissent anhydres (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, XLIII, 665).

		Calculé.	Trouvé.
AzH^4............	= 18,0	5,91	»
Zn..............	= 32,6	10,67	10,27
2I..............	= 254,0	83,42	80,64
AzH^4ZnI^2........	= 304,6	100,00	»

IODURE DE ZINC ET DE POTASSIUM.

$KI,2ZnI = 485,2.$

Le mélange des deux solutions, évaporé à l'air sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, fournit des cristaux très déliquescents (Rammelsberg, *loc. cit.*).

		Calculé.	Trouvé.
K	= 39,0	8,04	8,92
2Zn	= 65,2	13,40	12,95
3Io	= 381,0	78,56	»
KZn^2I^3	= 485,2	100,00	»

IODURE DOUBLE DE ZINC ET DE SODIUM.

$NaI,ZnI,3HO = 336,6.$

Rammelsberg l'a obtenu comme le sel de potassium.

		Calculé.	Trouvé.
Na	= 23,0	6,83	6,95
Zn	= 32,6	9,66	9,41
2Io	= 254,0	75,48	74,85
3HO	= 27,0	8,03	»
$NaZnI^2,3HO$	= 336,6	100,00	»

IODURE DOUBLE DE ZINC ET DE BARYUM.

$BaIo,2ZnIo.$

Ce sont des cristaux très déliquescents obtenus par Rammelsberg (*loc. cit.*) dans l'évaporation du mélange des deux iodures.

		Calculé.	Trouvé.
Ba	= 68,5	13,31	11,71
2Zn	= 65,2	12,64	12,80
3Io	= 381,0	74,05	»
$BaZn^2Io^3$	= 514,7	100,00	»

IODOCHLORURE DE ZINC ET DE CÉRIUM.

Le mélange des solutions d'iodure de zinc et chlorure de cérium, évaporé en présence de chlorure de calcium, donne un sirop visqueux qui cristallise quelquefois. Le sel double ainsi formé paraît avoir la composition ZnIo,CeCl : il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

La chaleur le décompose (Holzmann, *Journ. für prakt. Chemie*, LXXXIV, 76).

IODURES DOUBLES FORMÉS PAR LES MÉTAUX ULTÉRIEURS.

L'iodure de zinc donne avec quelques iodures métalliques proprement dits, des combinaisons, qui seront décrites au fur et à mesure, avec chaque métal. Je me bornerai à citer sans les décrire, l'iodure double de bismuth et de zinc $ZnI,BiI^3,12\,HO$ (Linau), l'iodure double de mercure et de zinc (Bonsdorff), l'iodure double de platine, $ZnI,PtI^2,9\,HO$, belle combinaison cristallisée en rhomboèdres, qui se forme par le mélange des deux sels (Lassaigne).

OXYIODURES DE ZINC.

On obtient un oxyiodure, en ajoutant à une solution d'iodure de zinc une quantité de potasse insuffisante pour précipiter totalement l'oxyde (Millon). C'est une poudre blanche, un peu soluble dans l'eau bouillante.

Une solution d'iodure de zinc dissout à chaud de l'oxyde de zinc, ou même le zinc métallique. La liqueur obtenue, filtrée, se trouble par refroidissement et dépose un oxyiodure (W. Müller, *Journ. für prakt. Chem.*, XXVI, 441).

FLUORURE DE ZINC.

$$ZnFl = 51,6$$
$$ZnFl^2 = 103,2$$

Fluorure anhydre. — On obtient le fluorure de zinc anhydre en déshydratant le fluorure hydraté $ZnFl,4\,HO$. Celui-ci perd son eau à 100 degrés, et laisse une poudre blanche insipide, peu soluble dans l'eau pure, un peu plus soluble dans l'acide fluorhydrique et dans les acides étendus, soluble dans l'ammoniaque.

Fluorure cristallisé ($ZnFl,4\,HO = 87,6$). — Quand on ajoute à un sel de zinc dissous du fluorure de potassium, on produit un précipité gélatineux formé de fluorure hydraté.

On peut l'obtenir aussi en dissolvant le zinc ou l'oxyde de zinc dans l'acide fluorhydrique.

Il se dissout dans l'acide fluorhydrique étendu ; la liqueur obtenue donne par l'évaporation de petits cristaux blancs octaédriques, opaques, mais très brillants, qui renferment 4 équivalents d'eau (Marignac, *Ann. de chimie et de phys.* [3], LX, 301).

		Calculé.	Trouvé.
Zn	= 32,6	37,14	37,26
Fl	= 19,0	21,71	»
4HO	= 36,0	41,15	»
ZnFl,4HO	= 87,6	100,00	»

Les cristaux appartiennent au système orthorhombique. Ce sont des octaèdres $b^{1/2}$, tronqués sur les arêtes culminantes par le prisme horizontal e^1. Il y a aussi de petites faces d'un prisme vertical aigu g^3 (fig. 10).

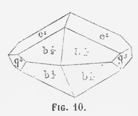


Fig. 10.

Les facettes de ces cristaux sont éclatantes, mais donnent des images multiples, ce qui empêche les mesures précises.

Angles observés :

$$b^{1/2} : b^{1/2} \ldots\ldots = \begin{cases} 113^\circ\ 0' \\ 140^\circ\ 50' \\ 99^\circ\ 20' \end{cases}$$

$$g^3 : g^3 \ldots\ldots = 79^\circ\ 7'$$

$$e^1 : e^1 \ldots\ldots = 132^\circ\ 31' \text{ (au sommet du cristal).}$$

Le fluorure hydraté possède une saveur styptique, semblable à celle du sulfate de zinc.

Il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'acide fluorhydrique, dans les acides étendus chlorhydrique ou azotique, soluble dans l'ammoniaque.

Chauffé à 100 degrés, il devient anhydre.

Il donne avec les fluorures alcalins des combinaisons incolores cristallisées peu solubles (Berzelius).

FLUORURE DOUBLE DE ZINC ET DE BORE.

Quand on dissout du zinc dans de l'acide fluoborique, jusqu'à ce qu'à froid il ne se dégage plus d'hydrogène, la liqueur obtenue, évaporée à consistance sirupeuse, donne par refroidissement une masse cristalline très déliquescente de fluoborate de zinc $ZnFl,BoFl^3$ (Berzelius).

FLUORURE DOUBLE DE ZINC ET DE SILICIUM.

$ZnFl,SiFl^2,6HO = 157,6.$

On dissout à saturation de l'oxyde de zinc dans l'acide hydrofluosilicique. La solution limpide, fortement évaporée, donne, d'après Berzelius, des prismes incolores, très solubles dans l'eau; Berzelius leur attribuait 7 équivalents d'eau, Marignac seulement 6 équivalents (*Ann. des Mines* [5], XV, 221).

Voici les résultats des analyses :

		Calculé.	Marignac.
Zn.............. =	32,6	20,64	20,72
Si.............. =	14,0	8,89	8,50
3 Fl............ =	57,0	36,19	36,04
6 HO............ =	54,0	34,28	34,87
$ZnSiFl^3,6HO$...... =	157,6	100,00	100,13

Ce sont des prismes hexagonaux du système rhomboédrique, isomorphes du fluorure correspondant de silicium et de magnésium ou de nickel. Les cristaux gros et nets, sont formés par le prisme hexagonal d^1, terminé par le rhomboèdre primitif p, quelquefois basé (fig. 11).

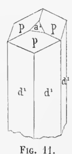


FIG. 11.

Angle du rhomboèdre = $p : p$......... = 127° 16′

Autres angles mesurés :

$d^1 : d^1$........ = 120° 0′

$p : d^1$........ = 116° 22′

$a^1 : p$......... = 149° 6′

Il y a des clivages parallèles à d^1.

La densité des cristaux est 2,104 (Topsoë).

Les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire ont été mesurés par Topsoë et Christiansen.

FLUORURE DOUBLE DE ZINC ET DE POTASSIUM.

$KFl,ZnFl$.

Ce sont de petits cristaux grenus incolores, qui se déposent du mélange des solutions. Ils sont solubles dans l'eau (Berzelius, *Ann. de Pogg.*, t. I, p. 26).

FLORURE DOUBLE DE ZINC ET D'ALUMINIUM.

$ZnFl,Al^2Fl^3$.

En évaporant le mélange des solutions dans l'acide fluorhydrique d'alumine et d'oxyde de zinc, on obtient de longues aiguilles incolores, qui se dissolvent complètement dans l'eau, mais avec lenteur.

La solution, traitée par l'ammoniaque, précipite de l'aluminate de zinc (Berzelius).

FLUORURES DOUBLES DE ZINC ET ZIRCONIUM

On a décrit deux fluorures doubles bien cristallisés de zinc et zirconium (Marignac. *Ann. de chimie et de phys.*, 3e sér., t. LX, p. 257).

Le mélange des deux fluorures simples à équivalents égaux, donne :

$$ZnFl,ZrFl^2,6\,HO.$$

En présence d'un excès de fluorure de zinc, on obtient au contraire :

$$2\,ZnFl,ZrFl^2,12\,HO.$$

Fluorure normal ($ZnZrFl^3,6\,HO$). — Ce sont des cristaux incolores très solubles, isomorphes du fluosilicate et du fluostannate de zinc, dont la composition est exprimée par la formule précédente.

		Calculé.	Marignac.
Zn	= 32,6	17,24	16,35
Zr	= 44,8	23,87	24,94
3 Fl	= 57,0	30,24	»
6 HO	= 54,0	28,65	»
$ZnZrFl^3,6\,HO$	= 188,4	100,00	»

Ils appartiennent au système rhomboédrique, et présentent le rhomboèdre primitif p, surmontant le prisme hexagonal d^1 : il y a parfois de petites faces provenant du rhomboèdre inverse e^1 (fig. 12).

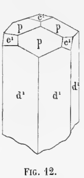


FIG. 12.

Angles observés :

(Angle du rhomboèdre.) $p : p$....... = 127° 14′
$p : d^1$...... = 116° 21′
$e^1 : d^1$...... = 131° 42′

Plans de clivage parallèles à d^1.

Fluorure dizincique (Zn^2ZrFl^4,12 HO). — Ce sont des cristaux incolores, très solubles, isomorphes du sel de nickel correspondant.

		Calculé.	Marignac.
2 Zn............	= 65,2	22,11	21,28
Zr..............	= 44,8	15,31	16,43
4 Fl.............	= 76,0	25,85	»
12 HO...........	= 108,0	36,73	»
Zn^2ZrFl^4,12 HO....	= 294,0	100,00	»

Ils appartiennent au système clinorhombique et présentent les faces p, h^1, a^1, o^1, $d^{1/2}$, $b^{1/2}$, $o^{1/2}$. Ils sont d'ailleurs très enchevêtrés et très maclés.

$p : h^1$........ = 119° 0′
$p : d^{1/2}$...... = 132° 0′

FLUORURES DOUBLES DU ZINC ET DES MÉTAUX ULTÉRIEURS.

Le fluorure de zinc donne une nombreuse série de fluorures doubles, qui seront décrits au fur et à mesure avec le métal correspondant.

Je me bornerai à les signaler, en rappelant les cas d'isomorphisme qu'ils présentent entre eux et avec les sels doubles déjà décrits.

Une belle série isomorphe comprend des fluorures doubles cristallisant tous en rhomboèdres voisins de 127°15′ : elle comprend, outre les fluorures proprement dits, des oxyfluorures :

	Angle du rhomboèdre.
$ZnFl,SiFl^2,6HO$	127° 16′
$ZnFl,ZrFl^2,6HO$	127° 14′
$ZnFl,SnFl^2,6HO$	127° 8′
$ZnFl,TiFl^2,6HO$	127° 34′
$ZnFl,MoFlO^2,6HO$	127° 20′
$ZnFl,NbOFl^{3/2},6HO$	127° 7′

Il convient de joindre à cette série deux chlorures doubles, se rattachant au zinc :

$ZnCl,PtCl^2,6HO$	128° 18′
$ZnCl,PdCl^2,6HO$	127° 10′

Nous citerons encore pour mémoire quelques autres fluorures doubles formés avec le tungstène et le tantale :

$2ZnFl,Ta^2Fl^5,14HO$ (orthorhombique).
$ZnFl,WO^2Fl,10HO$ (dioblique).

BIBLIOGRAPHIE

CHLORURE DE ZINC ET DÉRIVÉS.

G. André. — Chlorures ammoniacaux, Oxychlorures de zinc. *Comptes rendus*, XCIV, 903

Beketoff. — Action du zinc sur les chlorures. *Bull. de la Soc. chim.* 1859, 22.

F. Braun. — Résistance électrique du chlorure de zinc. *Ann. de Pogg.*, CLIV, 161.

Bunsen. — Oxychlorure. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLVI, 265.

R. Cowper. — Action du chlore sur le zinc. *Journ. Chem. Soc.*, 1883, 153.

G. Davis. — Cristaux de la pile Leclanché. *Chem. News*, 1871, XXV, 265.

J. Davy. — Préparation du chlorure. *Journ. für Chem. und Phys. Schweigg.*, X, 331.

Déhérain. — Chlorures doubles. *Thèse de doctorat*, 1859.

E. Divers. — Chlorure ammoniacal. *Chem. News.*, XVIII, 13.

Flavitzky. — Action de l'aluminium. *Deutsche chem. Gesell.*, 1873, 195.

Fouqué. — Indices de réfraction du chlorure. *Comptes rendus*, XLIV, 121.

Golfier-Besseyre. — Chlorures doubles. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXX, 344.

Hautz. — Chlorures doubles. *Ann. der Chemie und Pharm.*, LXVI, 287.

Kane. — Chlorures ammoniacaux. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXXII, 290.

Kessler. — Chlorure. *Journal de pharm. et de chim.* [3], XXXVI, 274.

Kremers. — Dilatation et densité des solutions de chlorure. *Ann. de Pogg.*, CV, 367 ; CIII, 57 ; CIV, 33.

Marignac. — Chaleurs spécifiques du chlorure de zinc dissous. *Arch. des Sc. de la Bibl. de Genève*, 1876 ; Chlorures doubles et ammoniacaux. *Ann. des mines* [5], XII, 1; *Ann. de chim. et de phys.* [6], 1884, I, 309.

V. et C. Meyer. — Densité de vapeur du chlorure de zinc. *Deutsche Chem. Gesell.*, 1879, 1195.

Papenguth. — Chlorure. *Scherers Nord. Ann.*, II, 143.

Persoz. — Préparation et propriétés du chlorure. *Comptes rendus*, 1859, 169.

I. Pierre. — Chlorure double d'ammonium. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVI, 250.

E. Priwoznik. — Chlorures ammoniacaux. *Pogg. Ann.*, CXLII, 467 ; *Deutsche Chem. Gesell.*, 1876, 612.

Rammelsberg. — Chlorures doubles. *Ann. de Pogg.*, XCIV, 567.

Ritthausen. — Chlorures de zinc-ammonium. *Journal für prakt. Chemie*, LX, 473.

Schindler. — Chlorures doubles. *Mag. der Pharm.*, XXXVI, 47.

Warner. — Chlorures doubles. *Chem. News*, XXVII, 271 et XXVIII, 186.

BROMURE, IODURE, FLUORURE ET DÉRIVÉS.

G. André. — Bromures ammoniacaux et oxybromures. *Comptes rendus*, 1883, XCVI, 704.

Baup. — Biiodure. *Repert. für der Pharm.*, XIV, 412.

Berthemot. — Bromure et iodure. *Journ. de pharm. et de chim.*, XIV, 610.

Berzelius. — Fluorures doubles. *Ann. de Pogg.*, I, 26.

Boedeker. — *Jahresberichte*, 1860, 17.

Buchner. — Oxydation de l'iodure. *Repert. f. d. Pharm.*, XLVI, 204.

Holzmann. — Iodochlorure de cérium et de zinc. *Journal für prakt. Chem.*, LXXXIV, 76.

Kremers. — Densités et dilatations des solutions de bromure et d'iodure. *Ann. de Pogg.*, CIII, 57 ; CIV, 133 ; CV, 367 ; CXI, 60.

Marignac. — Fluorure et fluorures doubles. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LX, 257, et *Ann. des mines* [5], XV, 221.

W. Muller. — Oxyiodure. *Journ. für prakt, Chemie*, XXVI, 441.

Nicklès. — Ether et bromure de zinc. *Comptes rendus*, LII, 870.

Nordenskiöld. — Bromure. *Oefversigt af Kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandl.*, 1874.

Rammelsberg. — Bromures ammoniacaux. *Ann. de Pogg.*, LV, 240 ; Iodure et iodures doubles. *Ann. de Pogg.*, XLIII, 665; Iodures ammoniacaux. *Ann. de Pogg.*, XLVIII, 152 et XC, 19.

COMBINAISONS DU ZINC AVEC L'AZOTE.

Si on électrolyse une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque au moyen du courant de six éléments Bunsen, le pôle négatif étant formé par un fil de platine, le pôle positif par une boule de zinc, il se dépose sur le fil de platine une masse spongieuse feuilletée, de couleur graphitoïde. Cette masse lavée à l'eau, et séchée à une douce chaleur, est grise, d'aspect métallique, bonne conductrice de l'électricité. Sa densité est 4,6.

5 grains de la substance ($0^{gr},324$) dégagent au rouge 0,76 pouces cubiques ($12^{cc},46$) d'un gaz formé par 3 ou 4 volumes d'azote pour 1 volume d'hydrogène.

Cette matière se dissout dans les acides, comme le zinc, mais à l'hydrogène qui se dégage se trouve mêlé un peu d'azote (Grove, *Philos. Mag.*, XIX, 98).

Cette expérience paraît donner lieu à un azoture de zinc. Un azoture défini, Zn^3Az, a été obtenu : nous le décrirons ainsi que les azotures de zinc et d'hydrogène, AzH^2Zn et AzH^3Zn (?).

AZOTURE DE ZINC.

$$Zn^3Az = 111,8$$
$$Zn^3Az^2 = 223,6$$

On l'obtient en chauffant au rouge sombre la zincamide, AzH^2Zn ; la réaction est exprimée par la formule :

$$3AzH^2Zn = Zn^3Az + 2AzH^3.$$

L'azoture de zinc est une poudre grise, inaltérable dans l'air sec. Chauffé au rouge à l'abri de l'air, il ne fond pas, ne se volatilise pas et subsiste sans décomposition.

L'eau le détruit avec beaucoup d'énergie, et, si on l'humecte de petites quantités de ce liquide, il s'échauffe jusqu'à devenir incandescent ; il se forme de l'oxyde de zinc, et du gaz ammoniac se dégage :

$$Zn^3Az + 6HO = 3(ZnO,HO) + AzH^3.$$

(Frankland, *Philos. Mag.* [4], XV, 149.)

ZINCAMIDE.

$$ZnAzH^2 = 48{,}6$$
$$Zn(AzH^2)^2 = 97{,}2$$

La zincamide, ou amidure de zinc, se prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans une solution éthérée de zinc-éthyle ; il se dégage de l'hydrure d'éthylène, et la zincamide se dépose :

$$C^4H^5Zn + AzH^3 = AzH^2Zn + C^4H^6.$$

C'est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'éther. L'eau la décompose vivement avec formation d'oxyde de zinc hydraté et d'ammoniaque. Il en est de même de l'alcool.

Chauffée au-dessous de 200 degrés, elle ne se détruit pas; mais au rouge sombre, elle se dédouble en gaz ammoniac et azoture de zinc (Frankland, *Phil. Mag.* [4], XV, 149).

L'acide chlorhydrique sec la détruit en donnant non pas un chlorure de zinc ammonium, AzH^3ZnCl, mais un chlorure double :

$$2\,HCl + AzH^2Zn = ZnCl,AzH^4Cl.$$

(Peltzer, *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXXXIV, 52, et *Bull. Soc. chim.* [2], V, 48.)

ZINC - AMMONIUM (?).

$$AzH^3Zn = 49{,}6$$
$$Az^2H^6Zn = 99{,}2$$

Weyl a obtenu un corps qui lui paraît être le zinc-ammonium, en faisant réagir le sodium-ammonium sur de l'oxyde de zinc ammoniacal anhydre :

$$AzH^3Na + (AzH^3Zn)O = AzH^3Zn + (AzH^3Na)O.$$

L'une des branches d'un tube en W est remplie de chlorure d'argent, que l'on sature de gaz ammoniac sec. Dans l'autre branche, on ajoute des équivalents égaux de sodium et d'oxyde de zinc anhydre ; puis on scelle à la lampe les deux extrémités du tube. La branche garnie de chlorure d'argent étant plongée dans un bain de chlorure de calcium bouillant, le gaz ammoniac se dégage et vient dans la seconde, où il est absorbé énergiquement, d'abord par l'oxyde de zinc, ensuite par le sodium, qui devient ainsi, d'après Weyl, du sodium-ammonium (*Ann. de Pogg.*, CXXI, 601).

Le sodium-ammonium coule sur l'oxyde de zinc ammoniacal, et agit sur lui

rapidement et avec facilité en donnant la réaction indiquée plus haut. Il n'y a pas d'élévation notable de température.

La masse ainsi obtenue est gris sombre, elle est peu cohérente, elle n'a nullement l'éclat métallique que présente le sodium-ammonium.

La combinaison se détruit d'elle-même au bout de peu de temps, à la température ordinaire : mais, après qu'elle a eu lieu, le zinc et le gaz ammoniac séparés ne peuvent plus s'unir de nouveau (*Ann. de Pogg.*, CXXIII, 353).

COMBINAISONS DU ZINC AVEC LE PHOSPHORE.

Le zinc se combine aisément avec le phosphore. Pelletier avait observé que du zinc fondu, sur lequel on jette des fragments de phosphore, l'absorbe, et donne une masse grise ductile, qui, martelée, dégage une odeur phosphorée.

Si l'on met un petit fragment de zinc dans une perle de sel de phosphore fondu au chalumeau, on observe une flamme qui provient sans doute du phosphure de zinc formé (Wœhler, *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXXI, 236). Le phénomène est très brillant, quand on chauffe, sur le charbon, du zinc avec un peu d'acide phosphorique (Trommer, *Journ. f. prak. Chem.*, XXXIV, 242).

On a décrit plusieurs phosphures de zinc ; les voici par ordre :

$$Zn^3Ph,$$
$$Zn^2Ph,$$
$$Zn^3Ph^2,$$
$$ZnPh,$$
$$ZnPh^2.$$

On a signalé également l'existence d'un phosphure d'hydrogène et de zinc $PhZn^2H$, et d'oxyphosphures de zinc :

PHOSPHURE TRIZINCIQUE.

$$Zn^3Ph = 128,8$$
$$Zn^3Ph^2 = 257,6$$

Préparation. — On le prépare, soit directement par l'union du phosphore avec le zinc, soit en réduisant par le charbon un mélange d'acide phosphorique ou d'un phosphate avec un composé du zinc.

1° *Zinc et vapeurs de phosphore.* — Schrötter l'a obtenu, en chauffant de la limaille de zinc dans de la vapeur de phosphore. La combinaison a lieu au rouge sombre, sans dégagement de lumière, et donne lieu à une masse grise Zn^3Ph (*Wien. Akad. Ber.*, 1849, 301).

P. Vigier chauffe du zinc placé dans une nacelle au milieu d'un tube de por-

celaine traversé par un courant d'hydrogène sec. Quand le zinc commence à distiller, on chauffe doucement la partie antérieure du tube, où se trouve une nacelle remplie de phosphore. Les deux vapeurs se combinent avec incandescence ; l'excès de phosphore distille en dehors du tube dans un ballon, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

On trouve dans le tube, après refroidissement, des cristaux prismatiques de 1 à 2 centimètres de long, à surface irisée, qui occupent la nacelle en même temps qu'une matière grise boursouflée et très friable. Les parois du tube sont couvertes d'aiguilles, et aussi d'une matière fondue de cassure brillante. Ces quatre substances ont la même composition (*Bull. de la Soc. chim.*, 1861, 5).

O. Emmerling a obtenu le même phosphure en chauffant au rouge sombre dans des tubes scellés de grande résistance un mélange de fils de zinc et de phosphore. Le phosphore non combiné est en grande partie transformé en phosphore rouge : le phosphure formé est une masse cristalline fondue (*Deutsche Chem. Gesell.*, 1879, 152).

2° *Zinc et phosphore rouge.* — On peut préparer le phosphure de zinc en chauffant doucement du phosphore rouge avec du zinc en poudre, et laissant refroidir dans un courant d'hydrogène sec (H. Schwarzer, *Dinglers Polyt. Journ.*, CXCI, 396).

3° *Méthodes de réduction.* — On chauffe dans une cornue de terre 4 équivalents d'oxyde de zinc, 1 équivalent d'acide phosphorique anhydre, 14 équivalents de charbon. Au rouge vif, il se dégage de l'oxyde de carbone qui s'enflamme spontanément à cause du phosphore entraîné. On trouve dans le col de la cornue un phosphure Zn^3Ph, sublimé, très dense, partiellement cristallisé, d'un gris foncé (Hvoslef, *Ann. der Chimie und Pharm.*, C, 99).

Berzelius obtenait un résultat analogue en chauffant au rouge blanc dans une cornue un mélange de 6 parties d'oxyde de zinc, 6 d'acide phosphorique, 1 de charbon en poudre : il avait une masse sublimée d'un blanc argentin.

B. Renault prépare ce phosphure en chauffant à très haute température dans une cornue bien lutée, un mélange de 2 équivalents de phosphate de magnésie, 2 de sulfure de zinc, 7 de charbon. Il se sublime dans les parties chauffées au rouge sombre, un phosphure dense gris de plomb, en même temps que des aiguilles ayant l'éclat métallique (*Ann. de chimie et de physique* [4], IX, 162).

Composition. — Ces divers phosphures, d'aspect assez variable, ont tous la même composition, représentée par la formule Zn^3Ph. Voici les résultats de plusieurs analyses.

		Calculé.	Schrœtter.	Hvoslef.	Renault. Compact.	Renault. Aiguilles.
3Zn .... =	97,8	75,88	77,60	76,25	75,89	75,90
Ph. .... =	31,0	24,12	22,40	23,75	23,66	24,71
Zn^3Ph......... =	128,8	100,00	100,00	100,00	99,55	100,61

Propriétés. — Le phosphure trizincique est moins fusible que le zinc. Chauffé au rouge, il fond d'abord, puis se volatilise, et peut se sublimer en aiguilles feutrées sur des parois maintenues au rouge sombre.

Sa densité est :

4,76 (Schrœtter),
4,21 (Renault).

Il ne s'oxyde à l'air qu'à une température élevée. Le phosphure resublimé est plus oxydable et répand dans l'air humide une odeur alliacée.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus le dissolvent, en dégageant de l'hydrogène phosphoré, qui est le plus souvent spontanément inflammable, si le phosphure est pulvérisé. Le phosphure de Schwarzer donne par l'action de l'acide sulfurique, de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, et convient très bien pour préparer ce gaz.

L'acide nitrique étendu agit de même : l'acide nitrique concentré dissout le phosphure en l'oxydant et forme du phosphate de zinc.

Chauffé avec du sulfure de carbone, il se transforme en sulfure de zinc.

Chauffé avec du sulfure de plomb, il se détruit en donnant du sulfure de zinc, du plomb et du phosphore.

PHOSPHURE DIZINCIQUE.

$$Zn^2Ph = 96,2$$
$$Zn^2Ph^2 = 192,4$$

B. Renault a obtenu pendant la préparation du phosphure trizincique Zn^3Ph, des aiguilles brillantes moins attaquables par l'acide azotique, et qui ont une composition représentée par Zn^2 **Ph**.

		Calculé.	Trouvé.
2 Zn	= 65,2	67,70	69,16
Ph	= 31	32,30	30,82
Zn^2Ph	= 96,2	100,00	99,98

PHOSPHURE SESQUIZINCIQUE.

$$Zn^3Ph^2 = 159,8.$$

Renault a assigné cette formule à un résidu rouge obtenu en traitant l'oxyphosphure de zinc par l'acide chlorhydrique. C'est peut-être un mélange de phosphore rouge et d'un phosphure.

		Calculé.	Trouvé.
3 Zn	= 97,8	61,13	60,4
2 Ph	= 62	38,87	39,5
Zn^3Ph^2	= 159,8	100,00	99,9

PHOSPHURE MONOZINCIQUE.

ZnPh = 63,6
ZnPh² = 127,2

1° On l'obtient en chauffant un mélange de chlorure de zinc et de phosphure de baryum (Hvoslef, *loc. cit.*).

2° On peut le préparer en chauffant de l'oxyde de zinc anhydre dans un courant d'hydrogène phosphoré.

3° On calcine dans une cornue lutée un mélange de tournure de zinc et de métaphosphate de soude (obtenu en chauffant au rouge le sel de phosphore). Au rouge, il distille du phosphore, en même temps que des flocons rouge orangé. Il reste une masse noire fondue. Celle-ci, chauffée avec de l'acide chlorhydrique étendu, laisse comme résidu le phosphure monozincique.

		Calculé.	Hvoslef.
Zn	= 32,6	51,18	51,50
Ph	= 31	48,82	48,50
ZnPh	= 63,6	100,00	100,00

Ce sont des écailles grises d'éclat métallique, qui chauffées perdent du phosphore. Elles ne sont pas attaquées par les acides, même à chaud.

C'est sans doute ce phosphure qui a été obtenu par Rose (*Ann. de Pogg.*, t. XXIV, p. 318), en chauffant du chlorure de zinc dans l'hydrogène phosphoré. La décomposition se produit lentement avec dégagement de gaz chlorhydrique, et il reste une poudre noire, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

BIPHOSPHURE DE ZINC.

ZnPh² = 94,6
ZnPh⁴ = 189,2

Quand on dissout dans l'acide chlorhydrique étendu de grandes quantités de phosphure trizincique Zn^3Ph, il reste une poudre jaune amorphe, très inflammable, qui détone violemment au contact de l'acide nitrique (B. Renault).

		Calculé.	Trouvé.
Zn	= 32,6	34,39	34,30
2Ph	= 62	65,61	65,55
$ZnPh^2$	= 94,6	100,00	99,85

PHOSPHURE DE ZINC ET D'HYDROGÈNE.

$$PhZn^2H = 97,2$$
$$PhZnH = 97,2$$

Préparation. — On obtient ce composé par un procédé tout semblable à celui qui fournit la zincamide $AzZnH^2$. On fait passer un courant d'hydrogène phosphoré sec, dans une solution éthérée de zinc éthyle, bien refroidie par un mélange de glace et de sel dans un vase rempli au début d'acide carbonique sec. Il se forme une poudre blanche ; le dépôt continue régulièrement, et le liquide cesse d'être fumant à l'air.

Le précipité, recueilli sur un filtre, doit être lavé rapidement avec de l'éther anhydre pur, puis séché dans le vide sec (E. Drechsel et Finkelstein, *Deutsche Chem. Gesell.*, 1871, p. 352).

Cette substance paraît être $PhZn^2H$. L'analyse a donné pour 100, 31,64 de phosphore : le calcul indique 31,88.

Si l'on ne refroidit pas suffisamment pendant l'opération, ou même si l'on chauffe, on obtient un corps brun ou jaune foncé, qui semble contenir plus de zinc.

Propriétés. — Ce phosphure se présente sous forme de fragments blancs, friables, qui, vus en grande masse, ont une légère nuance jaune-citron.

En vase fermé, il se conserve sans altération. A l'air, il dégage un peu d'hydrogène phosphoré.

Chauffé dans un tube, il se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré, et laissant une matière brune qui se dissout difficilement dans les acides, et que les auteurs pensent être un phosphure de zinc.

L'eau le détruit en donnant de l'hydrogène phosphoré et de l'oxyde de zinc hydraté pur, qui se dissout dans les acides, sans dégager de gaz.

L'acide chlorhydrique le dissout vivement, en dégageant le même gaz. L'acide azotique concentré l'enflamme. L'acide sulfurique concentré le détruit avec dépôt de soufre et d'acide sulfureux.

OXYPHOSPHURE DE ZINC.

Quand on sublime le phosphure trizincique Zn^3Ph, on obtient des aiguilles d'un rouge orangé ou cinabre, plus volatiles que le phosphure.

On peut en obtenir aussi en chauffant au rouge un mélange de phosphore et d'oxyde de zinc (Renault).

Elles se produisent en même temps que le phosphure dans ses préparations, par exemple quand on calcine le mélange de sel de phosphore, de sulfure de zinc et de charbon, ou bien qu'on dirige des vapeurs de phosphore sur du zinc au rouge, dans une atmosphère d'hydrogène un peu humide.

Les aiguilles orange deviennent rouges, quand on les chauffe. Au rouge sombre, elles donnent du phosphore, et laissent un résidu qui abandonne à l'ammoniaque du phosphate de zinc.

Ces aiguilles ont été considérées par Hvoslef comme du phosphure de zinc. Vigier les regarde comme du phosphate coloré par du phosphore rouge.

Renault les prend pour des oxyphosphures voisins de ZnPhO. Les analyses conduisent aux formules compliquées :

$$Zn^5Ph^5O^4,$$
$$Zn^7Ph^7O^5.$$

ARSÉNIURES DE ZINC.

L'arsenic et le zinc se combinent facilement avec dégagement de chaleur, en donnant des arséniures d'aspect métallique et mal définis.

Zn^4As. — Quand on mélange 1 équivalent d'arsenic en poudre avec 4 équivalents de zinc fondu à une température peu élevée, les deux corps se combinent avec une vive incandescence : un peu d'arsenic est volatilisé (Vogel, *Journ. f. prak. Chem.*, t. VI, p. 345).

Zn^3As. — W. Spring en comprimant à 6500 atmosphères un mélange dans ces proportions de limaille de zinc et de poudre d'arsenic, obtient une masse, qui, recomprimée de nouveau, possède un aspect métallique et une structure d'apparence cristalline (*Deutsche Chem. Gesell.*, 1883, t. I, p. 324).

Zn^2As. — En fondant ensemble 1 équivalent d'arsenic et 2 équivalents de zinc, on obtient une combinaison régulière, donnant un alliage peu fusible (Vogel).

Soubeiran préparait un arséniure voisin, en chauffant jusqu'à fusion parties égales de grenaille de zinc et d'arsenic pulvérisé.

Propriétés. — Les arséniures de zinc sont gris et cassants. L'arséniure Zn^2As (de Vogel) se dissout dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, en dégageant de l'hydrogène arsénié pur, ne contenant pas d'hydrogène. L'arséniure de Soubeiran, de cassure fine, grenue, bien homogène, se dissolvait dans les acides, en donnant de l'hydrogène arsénié pur, et déposant une poussière grise d'éclat métallique, qui renfermait un excès d'arsenic, pouvant être volatilisé, et qui après cela se dissolvait entièrement dans les acides.

Les arséniures riches en zinc fournissent un mélange d'hydrogène arsénié et d'hydrogène.

C'est l'arséniure $AsZn^2$ qui convient pour la préparation de l'arséniure d'hydrogène.

CARBURE DE ZINC.

Le zinc du commerce contient presque toujours une certaine proportion de carbone, qui paraît s'y trouver mécaniquement entraîné pendant la distillation.

Berzelius le regardait au contraire comme combiné au métal. Il regardait aussi comme un carbure de zinc, la poudre noire obtenue en calcinant le cyanure de zinc en vase clos. Cette poudre, projetée sur des charbons ardents, brûle avec flamme en produisant des flocons d'oxyde de zinc. C'est sans doute un simple mélange de métal et de charbon.

AZOTOBORURE DE ZINC.

On chauffe pendant une heure au rouge blanc dans un creuset brasqué 2 parties d'acide borique vitreux et 5 parties de cyanure de zinc. On reprend la masse blanche par l'acide nitrique. Après lavage et dessiccation, on a un corps blanc pulvérulent, qui est fort peu attaquable.

Chauffé au rouge au chalumeau, il ne fond pas, mais colore en vert la flamme d'oxydation. Projeté dans du chlorate de potasse fondu, il y brûle avec une flamme pâle bleuâtre.

Il est insoluble dans les acides même concentrés et dans l'eau régale. Chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène ou de chlore, il demeure inaltéré ; il en est de même dans les vapeurs de sublimé corrosif ou de potassium.

Les solutions des alcalis caustiques même concentrées, ne l'attaquent pas ; mais fondu avec de l'hydrate de potasse, il se détruit lentement, en dégageant beaucoup d'ammoniaque.

Avec le chlorure de plomb ou le chlorure d'argent, il donne au rouge du chlorure de zinc et des boronitrures de ces métaux.

La composition du boronitrure de zinc n'est pas connue (Balmain, *Philos. Magaz.*, t. XXI, p. 270).

ARSÉNIOSILICIURE DE ZINC.

On fond ensemble du zinc et du silicium avec un excès d'arsenic, sous une couche de cryolithe et de sel marin. La masse obtenue se dissout dans l'acide chlorhydrique en dégageant de l'hydrogène arsénié, et laissant un résidu formé d'arséniure solide d'hydrogène et d'arséniure de silicium (Winkler, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCI).

HYDRURE DE ZINC.

L'existence d'une combinaison du zinc avec l'hydrogène, admise par quelques chimistes, est extrêmement douteuse.

Vauquelin décrit un hydrure de zinc obtenu par hasard en calcinant un mélange de blende grillée (humide) et de charbon ; c'était un gaz incolore, d'une odeur fétide, plus léger que l'air, plus lourd que l'hydrogène, brûlant à l'air, en formant des flocons d'oxyde de zinc, détonant à l'approche d'un corps enflammé, quand on le mélangeait de chlore.

Il est probable que c'est de l'arséniure ou de l'antimoniure d'hydrogène, qui donnait lieu à ces observations de Vauquelin.

Ruhland (*Journ. f. Chem. und Phys. Schweig.*, XV, 418) signale dans l'électrolyse de l'amalgame de zinc un hydrure de zinc pur.

Cameron (*Jahresberichte*, 1860, p. 181) conclut au contraire à la non-existence de cet hydrure.

A. Leeds croit trouver dans la couleur de la flamme l'indice de l'existence d'un hydrure de zinc. L'hydrogène produit par l'activité des acides sur le zinc, brûle avec une flamme fortement colorée en bleu ; d'ailleurs il contient un peu de zinc, ainsi qu'on peut le montrer en faisant barboter à travers de l'eau, de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique étendu. Au contraire, l'hydrogène pur brûle avec une flamme à peu près incolore (*Deutsche Chem. Gesell.*, 1876, p. 1456).

Ces arguments sont peu concluants, et jusqu'à nouvelles expériences, on peut conclure à la non-existence d'un hydrure de zinc, dans les conditions où l'on opère.

ALLIAGES DE ZINC.

Le zinc s'allie facilement avec la plupart des métaux : les alliages formés ont souvent une grande importance industrielle. Le plus grand nombre se rapportent aux métaux non encore décrits : leur étude viendra ultérieurement à la suite du métal qui les forme. Nous décrirons seulement ici les alliages de potassium, de sodium, d'aluminium.

ALLIAGE DE POTASSIUM ET DE ZINC.

Le potassium et le zinc fondus ensemble s'unissent, en donnant un alliage, fusible au rouge-cerise. Il est cassant, grenu, gris comme la poudre de zinc. Il s'oxyde à l'air, décompose vivement l'eau, avec mise en liberté de zinc, attaque encore plus les acides (Gay-Lussac et Thénard, *Recherches physico-chimiques*, t. I, p. 221).

ALLIAGE DE SODIUM ET DE ZINC.

Du sodium chauffé au rouge sombre avec 4 fois son volume de limaille fine de zinc, donne un alliage gris bleuâtre cassant, lamelleux, à peu près aussi

fusible que le zinc. Il s'oxyde lentement à l'air, fait avec l'eau une faible effervescence, mais en fait une très forte avec les acides (Gay-Lussac et Thénard, *loc. cit.*, p. 243).

Rieth et Belstein préparent l'alliage de sodium et de zinc en projetant 1 partie de sodium dans 4 parties de zinc chauffé jusqu'à distillation dans un creuset de fer. Une vive effervescence se produit, on agite, et au bout d'un moment, on verse la masse dans un creuset de grès entouré de sable, où elle se refroidit lentement. Le creuset froid est cassé, et on sépare l'alliage de la couche de sodium qui le recouvre. Pour enlever les dernières traces de ce métal, on jette la masse dans l'eau, et on la sèche ensuite rapidement.

Cet alliage se conserve indéfiniment dans un vase bien fermé (*Ann. der Chemie und Pharm.*, t. CXXIII, p. 245 et t. CXXVI, p. 248).

ALLIAGES DE ZINC ET D'ALUMINIUM

L'alliage obtenu en fondant ensemble 3 parties de zinc et 97 parties d'aluminium, est très malléable et possède un bel éclat (Tissier, *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 885).

Lorsqu'on fond ensemble sous une couche de sel marin, équivalents égaux de zinc et d'aluminium, on voit les deux métaux se combiner avec incandescence, et l'alliage formé est blanc d'argent, cristallin, très cassant.

Sa densité est 4,532 (Hirzel, *Jahresberichte*, 1858, p. 138).

BIBLIOGRAPHIE

COMBINAISONS DU ZINC AVEC Az, Ph, As, C, Bo, H, ET LES MÉTAUX.

BALMAIN. — Boronitrure. *Philos. Mag.*, XXI, 270.
CAMERON. — Hydrure. *Jahresberichte*, 1860, 181.
A. DRECHSEL et FINKELSTEIN. — Phosphure de zinc et d'hydrogène. *Deutsche Chem. Gesell.*, 1871, 352.
O. EMMERLING. — Phosphure. *Deutsche Chem. Gesell.*, 1879, 152.
FRANKLAND. — Azoture et zincamide, *Philos. Magazine* [4], XV, 149.
GAY-LUSSAC et THÉNARD. — Alliages de zinc avec le potassium et le sodium. *Recherches physico-chimiques*, I, 221 et 243.
GROVE. — Azoture. *Philos. Mag.*, XIX, 98.
HIRZEL. — Alliage d'aluminium. *Jahresberichte*, 1858, 138.
HVOSLEF. — Phosphures. *Ann. der Chemie und Pharm.*, C, 99.
A. LEEDS. — Hydrure. *Deutsche Chem. Gesell.*, 1876, 1456.
PELTZER. — Zincamide. *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXXXIV, 52, et *Bull. Soc. chim.* [2], V, 48.
RENAULT. — Phosphure. *Ann. de chim. et de phys.* [4], IX, 162.
RIETH et BEILSTEIN. — Alliage de sodium. *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXXIII, 245, et CXXVI, 248.
ROSE. — Phosphure. *Ann. de Pogg.*, XXIV, 318.
RUHLAND. — Hydrure. *Journal für Chem. und Phys. Schweiggers*, XV, 418.
SCHRÖTTER. — Phosphure. *Sitzungsber. Wien Akad.*, 1849, 301.
H. SCHWARZER. — Phosphure. *Dinglers Polyt. Journ.*, CXCI, 396.
W. SPRING. — Formation d'arséniure par la pression. *Deutsche Chem. Gesell.*, 1883, I, 324
TISSIER. — Alliage d'aluminium. *Comptes rendus*, XLIII, 885.
TROMMER. — Phosphure. *Journal für praktische Chemie*, XXXIV, 242.
P. VIGIER. — Phosphure. *Bull. Soc. chim.*, 1861, 5.
VOGEL. — Arséniures. *Journ. für prakt. Chem.*, VI, 345.
W. WEYL. — Zinc-ammonium. *Ann. de Pogg.*, CXXIII, 353.
WINKLER. — Arséniosiliciure. *Journ. für prakt. Chem.*, XCI, 193.
WŒHLER. — Phosphure. *Ann. der Chemie und Pharmacie*, XXXI, 236.

SELS DE ZINC.

L'oxyde de zinc donne avec les acides des sels bien définis, dont nous allons indiquer les caractères généraux : ceux-ci sont aussi bien applicables aux composés métalloïdiques déjà décrits, chlorure, bromure, iodure et dérivés.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Les sels de zinc sont incolores, à moins que leur acide ne soit lui-même coloré.

Ils sont le plus souvent solubles dans l'eau ; quelques-uns cependant sont tout à fait insolubles. Mais tous sans exception sont solubles dans les solutions alcalines, ainsi que dans l'acide chlorhydrique et dans le chlorhydrate d'ammoniaque chaud.

Leur saveur est âpre, styptique et fort désagréable. Ils sont isomorphes des sels correspondants de magnésium, ou plus généralement des métaux de la série dite magnésienne.

Électrolyse. — Les sels de zinc dissous, traversés par un courant électrique, donnent une électrolyse régulière et susceptible d'applications pratiques pour le zincage des métaux.

La nature du dépôt de zinc formé au pôle négatif dépend beaucoup des conditions où l'on opère, savoir, de l'acide qui est combiné à l'oxyde dans le sel employé, de la concentration des liqueurs, de l'intensité ou plutôt de la densité du courant.

On réalise l'électrolyse complète du zinc en décomposant lentement, avec 2 ou 3 Bunsen, le sulfate double de zinc et d'ammonium (Riche), l'oxalate (Classen et von Reis), le cyanure (Beilstein et Jawein) : au bout d'un temps suffisant, le zinc est totalement déposé en couche très cohérente qui permet d'en évaluer facilement la quantité (voy. plus loin : *Dosage du zinc*).

On a proposé de faire usage de l'électrolyse pour la métallurgie du zinc (C. Lucknow, *Dingl. Polyt. Journ.*, CCXLII, 390). Le dépôt est régulier pour des liqueurs qui contiennent jusqu'à 20 ou 30 de zinc pour 100.

Le chlorure de zinc, employé dans ce but, se trouve renfermé dans de vastes auges de bois ; les électrodes sont formées au pôle négatif par des feuilles de zinc ou par des caisses grillagées remplies de coke ; au pôle positif, on place dans une cage des minerais de zinc, blendes grillées ou cadmies. Quand le courant passe, le zinc se dépose en arborescences qu'on enlève de temps à autre, le chlore se rend au pôle positif, attaque l'oxyde en redonnant du chlorure dans la liqueur : l'oxyde de fer se précipite.

Spectre du zinc. — Les composés du zinc volatilisés dans une flamme chaude et pâle, ou dans l'étincelle électrique, donnent un spectre caractéristique qu'on obtient plus complet en faisant jaillir l'étincelle entre deux pointes du métal.

Voici la liste des principales raies désignées par leur longueur d'onde (1). Le nombre placé à côté donne une mesure de leur intensité ; les raies les plus intenses étant désignées par 1, les plus faibles par 5. Les résultats, peu différents d'ailleurs, sont dus à Huggins, Thalèn, Kirchhoff, Lecoq, Mascart, Cornu.

RÉGION.	INTENSITÉ (THALEN).	HUGGINS.	THALEN.	KIRCHHOFF	LECOQ.	MASCART.	CORNU.
Rouge........	»	6681	»	»	»	»	»
Orangé........	1	6360	6263	6362	6361	6361	»
Id..........	»	6211	»	»	»	»	»
Id..........	1	6100	6102	6106 6099	»	»	»
Id..........	»	6041	»	»	»	»	»
Id..........	2	»	6023	6025 6019	»	»	»
Id..........	»	5910	»	»	»	»	»
Id..........	2	5894	5894	5894	»	»	»
Jaune.........	4	5814	5816	»	»	»	»
Id..........	5	5755	5756	»	»	»	»
Id..........	5	5741	5745	»	»	»	»
Id..........	4	»	5608	»	»	»	»
Id..........	4	5577	5578	»	»	»	»
Id..........	4	5563	5563	»	»	»	»
Id..........	4	»	5466	»	»	»	»
Id..........	5	»	5436	»	»	»	»
Vert..........	5	5333	5336	»	»	»	»
Id..........	4	5247	5250	»	»	»	»
Id..........	4	5232	5233	»	»	»	»
Id..........	»	»	»	»	5184	»	»
Id..........	4	5157	5159	»	»	»	»
Id..........	4	5122	5121	»	»	»	»
Id..........	»	5117	»	»	»	»	»
Id..........	»	5083	»	»	»	»	»
Id..........	»	5072	5074	»	»	»	»
Id..........	4	5049	5048	»	»	»	»
Id..........	4	4970	4971	»	»	»	»
Id..........	1	4924	4924	4928 4924	»	4923	»
Bleu..........	1	4911	4911	4911	»	4911	»
Id..........	5	»	4878	»	»	»	»
Id..........	5	4867	4865	»	»	»	»
Id..........	1	4809	4810	4810	4812	4809	»
Id..........	1	4722	4721	4721	4721	4721	»
Id..........	1	4679	4680	4679	4681	4679	»
Id..........	»	»	»	»	4630	»	»
Ultra-violet....	»	»	»	»	»	»	2138
Id..........	»	»	»	»	»	»	2099
Id..........	»	»	»	»	»	»	2062
Id..........	»	»	»	»	»	»	2024

(1) Longueur d'onde en $\frac{\mu}{10000}$.

Pratiquement, le spectre du zinc ne montre pas toutes ces raies ; quelques-unes seulement sont aisément visibles et suffisent d'ailleurs pour caractériser le métal.

Lecoq de Boisbaudran a précisé ces indications (*Spectres lumineux*, p. 138, pl. XX).

Dans la flamme du bec de Bunsen, le chlorure de zinc donne un spectre très pâle, tout entier dans le bleu, où l'on voit seulement les trois raies :

481,2 (maxima).....	α
472,1	γ
468	δ

Avec l'étincelle, le spectre est beaucoup plus brillant et se trouve caractérisé par les raies :

β............	636	orangé.
η.............	510	vert.
α.............	481	bleu.
γ.............	472	
δ.............	468	
ε.............	463	

L'ordre alphabétique des lettres grecques étant celui des intensités. Les trois raies caractéristiques sont :

α
β (moins visible dans les liqueurs étendues).
γ

D'après Diculafait (*Ann. de chimie et de phys.* [5], XXI, 1880, p. 256), l'analyse spectrale dans l'étincelle permet de déceler, dans une goutte de liquide, 1/100 000 de gramme de zinc.

Lockyer a étudié l'influence de la pression sur les liqueurs spectrales du zinc. Il a trouvé, pour la vapeur de zinc, un spectre continu d'absorption dans le bleu.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Conditions générales de formation. — L'oxyde de zinc est une base métallique assez puissante; aussi les sels qu'elle donne avec les acides forts sont-ils relativement assez stables en présence de l'eau. Pourtant en présence de ce liquide, on peut constater une décomposition progressive notable, tendant à la formation de sels basiques.

Ces sels basiques, qui se forment aisément même pour les sels de zinc d'acides forts, sulfates, chlorures, se produisent encore mieux pour les carbonates, etc.

Le tableau suivant indique les chaleurs de formation de 1 équivalent de sel, à partir de l'acide dissous et de l'oxyde de zinc hydraté (Berthelot) :

	Cal.
ZnO *préc.* + SO^3 (1 éq. = 2 l.) = ZnO,SO^3 *diss*..... dégage	+ 11,7
ZnO *préc.* + HCl (1 éq. = 2 l.) = ZnCl *diss*...............	+ 9,8
ZnO *préc.* + AzO^5 (1 éq. = 2 l.) = ZnO,AzO^5 *diss*.........	+ 9,8
ZnO *préc.* + HS (1 éq. = 8 l.) = ZnS *precip*..............	+ 9,6
ZnO *préc.* + $C^4H^4O^4$ (1 éq. = 2 l.) = $ZnO,C^4H^3O^3$ *diss*.....	+ 8,9
ZnO *préc.* + $C^2H^2O^4$ (1 éq. = 2 l.) = ZnO,C^2HO^3 *diss*.......	+ 6,6
ZnO *préc.* + $\frac{1}{2}C^4H^2O^8$ (1 éq. = 4 l.) = Oxalate *precip*.......	+ 12,5
ZnO *prec.* + HCy (1 éq. = 2 l.) = ZnCy *précip*.............	+ 7,3
ZnO *préc.* + CO^2 (1 éq. = 14 l.) = ZnO,CO^2 *précip*.........	+ 5,5

Ces nombres prouvent que l'oxyde de zinc est une base de force moyenne, intermédiaire entre les protoxydes de manganèse, de fer, de nickel, de cadmium et les protoxydes de plomb et de cuivre.

Les sels de zinc ont une tendance remarquable à se combiner au gaz ammoniac et aussi à former des sels doubles, tout à fait comparables à ceux que donnent les sels de magnésie.

Caractères des dissolutions zinciques. — L'action décomposante que l'eau exerce sur les sels de zinc, fait que leurs solutions donnent toujours au tournesol une réaction acide.

La *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque* donnent un précipité blanc gélatineux d'hydrate d'oxyde, aisément soluble dans un excès de réactif. Cette solution, étendue de beaucoup d'eau, se trouble à froid ; si elle n'est pas trop concentrée, elle dépose l'oxyde à l'ébullition. Elle est précipitée en blanc par l'acide sulfhydrique.

Le *carbonate d'ammoniaque* donne un précipité blanc gélatineux d'hydrocarbonate, soluble dans un excès.

Les *carbonates de potasse et de soude* précipitent de l'hydrocarbonate blanc, insoluble dans un excès de réactif. En présence du chlorhydrate d'ammoniaque et, en général des sels ammoniacaux, la précipitation n'a pas lieu, mais elle se produit par une ébullition prolongée, par suite de l'élimination progressive de l'ammoniaque (Rose).

Les *bicarbonates de potasse* ou de *soude* donnent le même précipité avec un abondant dégagement d'acide carbonique.

Le *carbonate de baryte*, le *carbonate de chaux* ne précipitent pas les sels de zinc (Fuchs, *Schweiggers Journ. f. Chem.*, LXII, 191 ; Demarçay, *Ann. der Chemie und Pharm.*, XI, 240).

L'*hydrogène sulfuré* précipite des sels à acides faibles, par exemple des acétates, tout le zinc à l'état de sulfure blanc hydraté.

Les sels à acide fort, sulfate, chlorure, azotate, ne donnent aucun précipité, si la liqueur est acidulée d'un excès d'acide : dans le cas contraire, il y a précipitation incomplète de sulfure blanc.

Pour tout sel de zinc, la précipitation par l'hydrogène sulfuré est complète, si on ajoute un excès d acide acétique, ou si la liqueur additionnée d'acide minéral contient de l'acét·te de soude.

Le sulfure blanc ainsi précipité est soluble dans les acides minéraux : il est insoluble dans les sulfures alcalins, ainsi que dans les alcalis caustiques et dans les carbonates alcalins. Il se dissout très difficilement dans l'acide acétique.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* et, en général, les *sulfures et sulfhydrates alcalins*, précipitent tout le zinc à l'état de dépôt blanc, complètement insoluble dans un excès.

Le *phosphate de soude* donne un précipité blanc soluble dans les acides et dans les alcalis. Les sels ammoniacaux empêchent cette précipitation.

Le *cyanure de potassium* fournit un précipité blanc de cyanure de zinc soluble dans un excès : la liqueur n'est précipitée que lentement par l'acide sulfhydrique.

Le *ferrocyanure de potassium* donne du ferrocyanure de zinc blanc gélatineux, un peu soluble dans un exrès de réactif, insoluble dans l'acide chlorhydrique et dont la formule est, d'après Wyrouboff : $Zn^6K^2(FeCy^3)^4 + 12HO$.

Le *ferricyanure de potassium* donne un précipité orange, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque.

Le *nitroprussiate de potassium* précipite les sels de zinc en une poudre rose-saumon, un peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude.

L'*acide oxalique* donne un précipité blanc cristallin, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. La présence des sels ammoniacaux nuit à sa formation sans l'annuler.

Dans les liqueurs étendues, le mélange ne se trouble qu'au bout de quelque temps (Rose) ; mais le précipité finit par se produire même en liqueur acide très diluée. D'après Thomson, tout le zinc se trouve ainsi déposé.

Les *métaux* ne déplacent pas en général le zinc de ses dissolutions ; mais le *magnésium* le précipite des solutions acides (Roussin, *Journ. de pharm.* [4], III, 413 ; Phipson, *London Roy. Soc. Proc.*, XIII, 217). Des solutions neutres, il précipite du zinc, de l'oxyde hydraté et un sel basique (1) (Commaille, *Comptes rendus*, LXIII, 556).

(1) L'*aluminium* déplace le zinc de ses solutions alcalines (Cossa, *Nuovo Cimento* [3], III, 75).

Caractères des sels de zinc dans la voie sèche. — Les sels de zinc à acide volatil, chauffés au rouge, laissent de l'oxyde anhydre. Pour le sulfate, il faut aller jusqu'au rouge blanc.

Sur le *charbon* avec du carbonate de soude, les composés du zinc donnent un enduit jaunâtre à chaud, blanc à froid.

Cet enduit est complètement fixe au feu d'oxydation. Au feu réducteur du chalumeau, il disparaît et se reforme un peu plus loin, les vapeurs de zinc réduit s'étant de nouveau oxydées.

A la flamme d'oxydation, après avoir humecté de *nitrate de cobalt*, on a un enduit vert à chaud et à froid.

Avec le *borax* ou le *sel de phosphore*, on obtient au feu oxydant une perle jaunâtre à chaud, incolore à froid, opaline comme l'émail si elle est très chargée de zinc.

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES.

Les sels de zinc ingérés à faible dose dans l'organisme, ont des propriétés vomitives et purgatives assez intenses.

A forte dose, ils constitueraient des poisons assez énergiques. Mais heureusement, la saveur âcre et styptique fort désagréable qui leur est spéciale, permet d'en reconnaître la présence dans une boisson qui en contient une quantité notable.

Ces propriétés ont fait employer les sels de zinc comme succédanés de l'émétique, mais elles ont également conduit à empêcher l'usage du zinc, ou du fer galvanisé pour la fabrication des vases et ustensiles culinaires. Tous les liquides alimentaires, le lait, l'eau-de-vie, le vin, l'huile d'olive, le bouillon, l'eau de fleurs d'oranger, l'eau salée, et même l'eau potable attaquent en moins de vingt-quatre heures les vases de zinc ou de fer galvanisé, et possèdent alors des propriétés purgatives plus ou moins intenses (Schäuffele).

Ces inconvénients furent signalés par Vauquelin et Deyreux (*Ann. de chim. et de phys.* [1], LXXXVI, 51) et par Guyton de Morveau (*même recueil*, p. 125).

En 1843, huit ouvriers de Metz furent assez gravement intoxiqués, pour avoir bu du vin qui avait séjourné treize heures dans un broc en fer galvanisé.

Des empoisonnements, qui furent, il est vrai, heureusement combattus, furent signalés vers la même époque, provenant d'huile ou de cidre qui étaient enfermés dans les vases de zinc.

Payen reconnut que le séjour pendant deux heures de vin blanc dans un vase de zinc, avait suffi pour dissoudre 1^{gr},11 d'oxyde par litre.

Une eau qui contiendrait moins de 7 milligrammes de zinc par litre, ne serait d'ailleurs nullement toxique, ni insalubre (E. Mylius, *Deutsch. Chem. Gesell.*, 1879, 271).

Ch. Richet a étudié la toxicité relative des divers métaux sur les poissons et sur les microbes (*Comptes rendus*, 1881, XCIII, 649, et 1883, XCVII, 1004). Il suffit de 0^{gr},0084 de zinc par litre pour tuer un poisson en moins de qua-

rante-huit heures. Seuls le mercure et le cuivre se trouvent plus toxiques. Le cadmium l'est moins.

Pour ce qui concerne les microbes, la dose doit être plus forte ; mais il suffit pourtant de $0^{gr},026$ de zinc par litre, pour empêcher la putréfaction. Le mercure seul est plus actif ; le cadmium, puis le cuivre viennent après le zinc.

Cette circonstance explique les bons résultats obtenus dans l'emploi du chlorure de zinc pour l'injection des traverses de chemins de fer, et pour la désinfection des locaux épidémiques.

BIBLIOGRAPHIE

SELS DE ZINC EN GÉNÉRAL.

ANGSTRÖM. — Spectre du zinc. *Ann. de Pogg.*, XCIV, 141.
BRASSAK. — Spectre du zinc. *Abh. der natur. Ges. zu Halle*, IX, 3.
CIAMICIAN. — Spectre du zinc. *Wien. Akad. Ber.*, 1877, LXXVI [2], 499.
COMMAILLES. — Action du magnésium. *Comptes rendus*, LXIII, 556.
CORNU. — Spectre du zinc ultra-violet et renversement. *Comptes rendus*, LXXIII, 332. — *Journ. de phys.* [1], X, 425.
COSSA. — Action de l'aluminium. *Nuovo Cimento* [3], III, 75.
DEMARÇAY. — Action des carbonates alcalins terreux. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XI, 240.
DIEULAFAIT. — Spectre du zinc. *Ann. de chim. et de phys.* [5], 1880, XXI, 256.
DRAGENDORFF. — Toxicité du zinc. *Toxicologie*, trad. franç.
FUCHS. — Action du carbonate de baryte. *Schweig. J. f. Chem.*, LXII, 191.
GUYTON-MORVEAU. — Toxicité. *Ann. de chim. et de phys.* [1], LXXXVI, 125.
HARTLEY. — Spectre ultra-violet. *Transac. Dubl. Soc.* [2], 1, 1882.
HUGGINS. — Spectre du zinc. *Phil. Transac.*, 1864, CLIV, 139.
KIRCHHOFF. — Spectre. *Untersuchungen üb. d. Sonnensp.*, 1861.
LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Spectre. *Spectres lumineux*, 138, pl. XX.
LIVEING et DEWAR. — Spectre, renversement. *Proc. Roy. Soc.*, 1879, XXIX, 402.
LOCKYER. — Spectre d'émission et d'absorption. *Comptes rendus*, LXXVIII, 1790. — *Philos. Transact.*, CLXIII, 253.
LOCKYER et ROBERTS. — Spectre. *Proc. Roy. Soc.*, XXIII, 472.
C. LUCKNOW. — Electrolyse. *Dinglers Polyt. Journ.*, CCXLII, 390.
MASCART. — Spectre. *Ann. de l'Ecole norm.*, IV, 7.
W.-A. MILLER. — Spectre. *Phil. Trans.*, CLII, 861.
MITSCHERLICH. — Spectre des sels de zinc. *Ann. de Pogg.*, 1863, CXXI, 459.
E. MYLIUS. — Zinc dans l'eau potable. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1879, 271.
PHIPSON. — Action du magnésium. *Proc. Roy. Soc.*, XIII, 217.
CH. RICHET. — Toxicité. *Comptes rendus*, 1881, XCIII, 649, et 1883, XCVII, 1004.
ROBINSON. — Spectre. *Philos. Trans.*, CLII, 939.
ROUSSIN. — Action du magnésium. *Journ. de pharm. et de chim.* [4], III, 413.
STOKES. — Spectre du zinc. *Philos. Trans.*, CLII, 1862.
THALEN. — Spectre. *Exposé d'an. spect.*, Upsal, 1868.
VAUQUELIN et DEYEUX. — Toxicité. *Ann. de chim. et de phys.* [1], LXXXVI, 51.

SULFATES DE ZINC.

L'oxyde de zinc se dissout avec dégagement de chaleur dans l'acide sulfurique étendu : cette union donne naissance à plusieurs sulfates, dont les formules sont, en négligeant l'eau d'hydratation :

$$ZnO,HO,2SO^3,$$
$$ZnO,SO^3,$$
$$4ZnO,SO^3,$$
$$6ZnO,SO^3,$$
$$8ZnO,SO^3.$$

Les sulfates de zinc se combinent aisément à l'ammoniaque en donnant des sulfates ammoniacaux ; plusieurs ont été décrits, ce sont en négligeant les quantités d'eau :

$$AzH^3,ZnO.SO^3,$$
$$2AzH^3,ZnO,SO^3,$$
$$5AzH^3,2(ZnO,SO^3),$$
$$2AzH^3,4ZnO,SO^3.$$

Le sulfate neutre de zinc s'unit à un grand nombre de sulfates métalliques, pour former des sulfates doubles qui cristallisent bien avec de l'eau, en donnant des cristaux isomorphes des sulfates magnésiens correspondants. Nous décrirons successivement :

$$AzH^4O,ZnO,2SO^3,6HO,$$
$$KO,ZnO,2SO^3,6HO,$$
$$NaO,ZnO,2SO^3,4HO.$$

Nous indiquerons aussi les sulfates analogues de cœsium, rubidium, les sulfates de glucine, de magnésie, d'alumine, de thallium, de manganèse, de fer, de nickel, de cobalt, de cuivre.

SULFATE NEUTRE DE ZINC.

$$ZnO,SO^3 = 80,6$$
$$\text{Z̶n̶O̶},\text{S̶O̶}^3 = 161,2$$

I. — SULFATE ANHYDRE.

Etat naturel. — Le sulfate anhydre de zinc se trouve dans la nature, sous le nom de *zinkosite* ou *almagrérite* en cristaux microscopiques, qui parais-

sent isomorphes de l'anglésite (PbO,SO^3) et de la barytine. Ce minéral très rare, a été trouvé par Breithaupt dans la mine de Barranco-Iaroso (Sierra Almagrera, en Espagne). Sa densité est 4,331. Sa dureté est 3 (*Berg und Hüttenmänn. Zeit* [2], VI, 100).

Du sulfate de zinc, sans doute anhydre, a été trouvé par Palmeri, dans les sublimés du Vésuve (*Gaz. chim. ital.*, 1871, 211).

Préparation et composition. — On l'obtient en chauffant au-dessous du rouge, à 440 degrés (Baubigny), les hydrates cristallisés : sa composition est représentée par ZnO,SO^3 (1).

		Calculé.	Smithson.	Baubigny.
Zn............	= 32,6	50,32	50,00	40,49
O.............	= 8,0			9,92
SO^3...........	= 40,0	49,68	50,00	49,69
ZnO,SO^3.......	= 80,6	100,00	100,00	100,00

Propriétés. — Le sulfate de zinc anhydre s'obtient sous forme d'une poudre blanche friable, d'une saveur acide et styptique. Sa densité est 3,40 (Filhol).

Sa chaleur spécifique est 0,174 (Pape); pour 1 équivalent de sulfate anhydre $ZnO,SO^3 = 80,6$, elle est 14,4.

Il attire l'humidité de l'air; d'après Blücher, exposé à l'air pendant l'été, il fixe en dix jours 76,9 d'eau pour 100, c'est-à-dire 7 HO.

Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur.

Pour 1 équivalent de sel, la chaleur dégagée est :

Cal.
+ 9,1 (Graham).
+ 9 5 (Favre).
+ 9,2 (Thomsen).

Chaleur d'hydratation :

ZnO,SO^3 *anh.* + HO *sol.* = ZnO,SO^3,HO *sol.*

dégage..... Cal. + 3,1 (Graham). + 3,8 (Thomsen).

ZnO,SO^3 *anh.* + 7 HO *sol.* = ZnO,SO^3,7 HO *sol.*, dégage + $6^{Cal},3$.

Le sulfate de zinc anhydre absorbe le gaz ammoniac avec dégagement de chaleur : la matière, qui est délitée, est saturée au bout d'une heure ou deux, et contient alors :

$2 (ZnO,SO^3),5 AzH^3$.

(1) La réaction ZnO *anh.* + SO^3 *sol.* = ZnO,SO^3 *anh.*, dégage + $22^{Cal},5$ (Berthelot).

Le sulfate de zinc, chauffé au rouge, laisse dégager de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique anhydre, en même temps que de l'oxygène, et se transforme d'abord en sulfate tétrabasique $4ZnO,SO^3$, puis au rouge blanc en oxyde de zinc anhydre pur. Cette réaction a été proposée pour la préparation industrielle de l'oxygène (H. Sainte-Claire Deville et Debray, *Comptes rendus*, LI, 822).

Chauffé doucement avec un excès de charbon, il dégage un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique (2 vol. SO^2 pour 1 vol. CO^2), et laisse de l'oxyde de zinc mêlé de charbon et d'un peu de zinc et de sulfure de zinc. Ce mélange, chauffé à haute température, dégage tout le zinc métallique (Gay-Lussac, *Ann. de chimie et de phys.* [1], LXIII, 432).

Calciné au rouge dans un courant d'hydrogène, il donne de l'oxysulfure de zinc ZnS,ZnO (Arfvedson). Dans un courant d'oxyde de carbone, il se transforme en oxyde de zinc (Stammer).

Chauffé avec du soufre dans un creuset, d'abord au rouge faible, puis au rouge vif, il dégage de l'acide sulfureux et laisse un mélange de sulfure et de sulfate (Vauquelin).

Porté au rouge avec du soufre en excès, dans un courant d'hydrogène, il se transforme en sulfure de zinc pur (Rose).

II. — DISSOLUTION DE SULFATE NEUTRE DE ZINC.

Préparation. — On peut obtenir la dissolution de sulfate neutre de zinc en attaquant par l'acide sulfurique étendu, le zinc métallique, l'oxyde de zinc, le carbonate. Le zinc se dissout facilement dans l'acide sulfurique étendu froid ou chaud avec dégagement d'hydrogène. Avec l'acide sulfurique concentré chaud, il se produit de l'acide sulfureux (voyez les détails sur cette attaque, aux *Propriétés chimiques* du métal).

La réaction :

$$Zn + SO^3 \textit{ étendu} = ZnO,SO^3 \textit{ étendu} + H \textit{ gaz.},$$

dégage par équivalent de zinc $+ 19^{Cal}$.

A partir de l'oxyde anhydre :

$$ZnO + SO^3 \textit{ étendu} = ZnO,SO^3 \textit{ diss.}, \text{ dégage } + 10^{Cal},3.$$

A partir de l'oxyde précipité :

$$ZnO \textit{ préc.} + SO^3 \textit{ étendu} = ZnO,SO^3 \textit{ diss.}, \text{ dégage } + 11^{Cal},7.$$

On peut se servir du sulfate cristallisé à 7 HO, qui existe dans le commerce sous le nom de vitriol blanc. Mais ce dernier renfermant d'ordinaire du sulfate de magnésie, il vaut mieux dans la pratique dissoudre le métal dans l'acide sulfurique.

Le zinc du commerce est attaqué par de l'acide étendu ordinaire (ne contenant pas de chaux ni d'argile). La liqueur obtenue renferme quelques traces de plomb, de l'arsenic, du cadmium, de l'étain, du cuivre, du manganèse, du fer, du nickel, du cobalt. On acidule fortement avec de l'acide sulfurique, et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; puis on abandonne plusieurs jours en vase fermé. L'arsenic, le plomb, l'étain, le cadmium, le cuivre sont entièrement séparés à l'état de sulfures. On décante, on filtre sans laver, et on chasse par l'ébullition l'acide sulfhydrique en excès (1).

Il reste encore à séparer le fer, le cobalt, le nickel, le manganèse. Pour cela, on fait cristalliser, et on sépare les cristaux composés surtout de sulfate de zinc hydraté. Ces cristaux sont redissous dans l'eau : on précipite un dixième de la solution par du carbonate de soude. Le carbonate de zinc obtenu, est lavé soigneusement et mis dans le reste de la liqueur, où on fait passer un courant de chlore. La majeure partie du carbonate de zinc se redissout, et le fer, le cobalt, le manganèse, le nickel se précipitent à l'état de peroxydes.

Après avoir laissé reposer, on filtre à chaud, en ajoutant un peu d'acide sulfurique; on fait recristalliser pour séparer du chlorure de zinc formé.

(Voy. Welzmann, *Berz. Jahresb.*, XXIX, 1; Schindler, *Mag. f. Pharm.*, XXVI, 74; Bonnet, *Ann. der Chemie und Pharm.*, IX, 165.)

Pour obtenir un sulfate parfaitement pur qui lui a servi pour fixer l'équivalent du zinc, H. Baubigny opère comme il suit : le zinc distillé est dissous incomplètement dans de l'acide sulfurique étendu pur; on filtre, on évapore à siccité, et on chauffe à 440 degrés pour chasser l'excès d'acide. 150 grammes du sulfate obtenu étant dissous dans 10 litres d'eau distillée, on ajoute un peu d'hydrogène sulfuré. il se forme un léger précipité de sulfure de zinc, que l'on abandonne vingt-quatre heures dans le liquide, en agitant de temps à autre. Le sulfure de zinc réagit sur les petites quantités de métaux plus sulfurables, plomb, cadmium (d'après Anthon), et les précipite à l'état de sulfures. On filtre, et on sature d'hydrogène sulfuré qui précipite une grande partie du zinc. Le sulfure obtenu est lavé avec de l'eau un peu acidulée, puis transformé en sulfate par l'acide sulfurique pur (*Comptes rendus*, XCVII, 906).

Quelquefois on se contente de débarrasser le vitriol blanc du commerce, du fer qui constitue sa principale impureté. On peut y parvenir, d'après Stickel, en agitant pendant cinq jours, avec du charbon de bois, récemment chauffé au rouge, la solution de 1 partie de vitriol blanc dans 5 parties d'eau : le charbon fixe tout le fer.

Propriétés. — La dissolution du sulfate de zinc est incolore; elle possède une saveur métallique très désagréable. Sa densité a été étudiée pour les diverses concentrations par plusieurs observateurs. Nous citerons les résultats obtenus par Gerlach à 15°,5, et par H. Schiff à 20 degrés (*Ann. der Chemie und Pharm.*, CX, 72).

(1) D'après Dulk (*Berz. Jahresberichte*, II, 74), on peut se contenter de laisser longtemps digérer la solution de sulfate avec du zinc, qui déplace totalement à l'état métallique le cadmium, le plomb, le cuivre, l'étain. A l'ébullition, cette précipitation est plus rapide.

Poids de sulfate anhydre dans 100 grammes d'eau.	Poids de sulfate anhydre dans 100 grammes de dissolution.	Densité 15°,5.	Densité 20°.
—	—	—	—
2,886	2,805	1,0288	1,0289
5,944	5,611	1,0593	1,0588
9,189	8,416	1,0905	1,0899
12,639	11,221	1,1236	1,1222
16,316	14,027	1,1574	1,1560
20,238	16,832	1,1933	1,1914
24.435	19,637	1,2315	1,2285
28,938	22,443	1,2709	1,2674
33,776	25,248	1,3100	1,3083
38,994	28,054	1,3532	1,3514
44,632	30,859	1,3986	1,3964
50,748	33,664	1,4451	1,4439

La solubilité du sulfate de zinc dans l'eau est très grande. Poggiale a trouvé (*Ann. de chimie et de phys.* [3], VIII, 463) que 100 parties d'eau dissolvent :

	Sel anhydre.
	—
degrés.	gr.
A 10................	48,36
20................	53,10
30................	58,50
50................	68,75
100................	95,60

Tobler a trouvé que 100 parties d'eau dissolvent :

degrés.	part.
A 10.................	41,3 de sulfate anhydre.
20.................	53,0
50.................	66,0
75............	80,4 (*Jahresberichte*, 1855, 309).

Les chaleurs spécifiques des solutions ont été mesurées par Marignac (*Arch. des sc. de la bib. de Genève*, 1876). Voici les résultats se rapportant à l'intervalle compris entre 20 et 52 degrés.

Concentration.	Chaleur spécifique.	Chaleur spécifique pour 1 équivalent.
—	—	—
$ZnO,SO^3 + 50HO$........	0,8420	447
$ZnO,SO^3 + 100HO$........	0,9106	893
$ZnO,SO^3 + 200HO$........	0,9523	1791

La résistance électrique des solutions de sulfate de zinc, ainsi que la conductibilité calorifique ont été l'objet de plusieurs travaux. Je citerai Horsfort (*Ann. de Pogg.*, LXX, 238), Becker (*Ann. de chimie et de phys.*, LXXIII, 1), et Paalzow (*Berl. Akad. ber.*, 1868, 486).

La solution de sulfate de zinc a une réaction acide prononcée. On l'emploie

souvent comme désinfectant des fosses d'aisance (à la concentration de 20 degrés, Baumé).

Les fabriques d'indiennes en consomment des quantités notables, pour faire des *réserves*, c'est-à-dire obtenir des points où les couleurs ne prennent pas. La médecine l'utilisait autrefois comme vomitif : actuellement elle l'emploie fréquemment comme collyre dans le traitement des maladies des yeux.

SULFATES NEUTRES HYDRATES.

On a décrit six hydrates du sulfate neutre de zinc.

Ce sont, par ordre d'hydratation croissante :

$$ZnO,SO^3,HO,$$
$$ZnO,SO^3,2HO,$$
$$2(ZnO,SO^3),7HO,$$
$$ZnO,SO^3,5HO,$$
$$ZnO,SO^3,6HO,$$
$$ZnO,SO^3,7HO.$$

On peut les obtenir tous par cristallisation de la solution de sulfate de zinc.

La solution concentrée bouillante abandonne d'abord ZnO,SO^3,HO. On obtient le bihydrate $ZnO,SO^3,2HO$, si la liqueur bouillante est fortement acidulée par de l'acide sulfurique.

L'évaporation vers 50 degrés fournit $ZnO,SO^3,5HO$. Au-dessous, vers 30 degrés, on a $ZnO,SO^3,6HO$. Aux températures inférieures à 30 degrés, il se dépose le principal hydrate $ZnO,SO^3,7HO$.

Si l'évaporation se fait à zéro, ce dernier se produit en même temps que l'hydrate $2(ZnO,SO^3),7HO$.

Nous allons décrire successivement ces divers sels, en commençant par le plus important, $ZnO,SO^3,7HO$.

SULFATE DE ZINC ORDINAIRE.

$$ZnO,SO^3,7HO = 143,6.$$

État naturel. — On le trouve dans la nature, sous le nom de *vitriol blanc*, de *goslarite*, de *gallizinite* (Beudant).

Il se trouve en petites quantités dans certains gisements de blendes, dont il est un produit d'altération, par exemple à Goslar, à Idria (Corinthie), à Schemnitz (Hongrie).

Préparation. — On obtient ce sel en faisant cristalliser la solution de sulfate de zinc, au-dessous de 30 degrés à la température ordinaire.

On en prépare de grandes quantités, sous le nom de vitriol blanc, par le grillage du sulfure.

A Goslar, on se sert d'un minerai formé d'une galène argentifère, mêlée de pyrite, de blende et de chalkopyrite. Les parties riches en blende sont grillées, puis lavées, ce qui donne un mélange de sulfates de fer et de zinc. Cette dissolution est évaporée à sec et calcinée doucement dans des cornues. Il se produit de l'acide sulfurique fumant : le résidu formé de colcotar et de sulfate de zinc, est lavé; la cristallisation donne le vitriol blanc.

Souvent on le fait fondre dans son eau de cristallisation et on le coule dans des moules sous forme de plaques carrées de 10 centimètres d'épaisseur, qu'on expédie en fûts sous le nom de vitriol de Goslar.

On en produit aussi une certaine quantité dans les ateliers de galvanoplastie, où on emploie des piles. Le sel du commerce est impur et ferrugineux, souvent d'une couleur jaunâtre : ses cristaux se recouvrent par places de teintes ocreuses.

Le sel pur est blanc, et sa composition est représentée par $ZnO,SO^3,7HO$. Je citerai l'analyse faite par Kühn.

		Calculé.	Kühn.
ZnO	= 40,6	28,22	28,02
SO^3.............	= 40,0	27,88	27,70
$7HO$............	= 63,0	43,90	44,28
$ZnO,SO^3,7HO$.....	= 143,6	100,00	100,00

Propriétés. — Les cristaux incolores sont des prismes orthorhombiques, isomorphes du sulfate correspondant de magnésium $MgO,SO^3,7HO$.

Faces principales : m, h^1, g^1, $b^{1/2}$, a^1, e^1 (fig. 13).

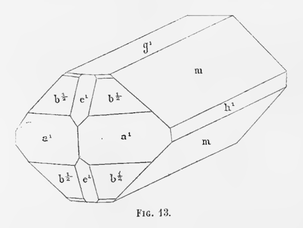


Fig. 13.

Forme primitive : $a : b : c = 0{,}9804 : 1 : 0{,}563$.

(Brooke, *Ann. of. philos.* XXII, 437; J. Grailich et von Lang, *Sitzungs. der Akad. Wien.*, XXVII, 172.)

	Observé.	Calculé.
$m : m$......... =	91° 7′	91° 7′
$a^1 : g^1$......... =	119° 23′	119° 23′
$a^1 : a^1$......... =	»	121° 14′
$e^1 : e^1$......... =	»	120° 16′

Clivage selon g^1.

Optiquement ces cristaux se comportent comme ceux de $MgO,SO^3,7HO$; $\rho < \nu$ (Descloizeaux, Grailich, Topsoë).

On peut obtenir des mélanges isomorphes des sulfates de zinc et de magnésium, sous la même forme.

Lecoq de Boisbaudran a observé qu'au contact d'un cristal de sulfate ferreux, une solution sursaturée de sulfate de zinc donne des cristaux clinorhombiques de même composition, isomorphes du cristal ferreux (*Bull. soc. chim.* [2], VIII, 3).

Les cristaux de vitriol blanc ont pour densité :

2,036 (Filhol).
1,953 (Schiff).
1,957 (Buignet).

Leur chaleur spécifique est :

0,347 (Pape).
0,328 (Neumann).

Ce qui donne pour 1 équivalent du sel, $ZnO,SO^3,7HO = 143,6$.

49,8 (Pape).
47,1 (Neumann).

Le diamagnétisme des cristaux a été étudié par Grailich, par Plücker (*Ann. de Pogg.*, LXXII, 82) et par Knoblauch et Tyndall (*Ann. de Pogg.*, LXXXI, 482).

Le sulfate de zinc est très soluble dans l'eau, comme on l'a vu précédemment. En rapportant au vitriol blanc, on trouve que 100 parties d'eau dissolvent (Poggiale) :

degrés.	part.	
A 10................	138,21	de cristaux.
20................	161,50	—
30................	191 00	—
50................	263,80	—
100................	653,60	—

La chaleur de dissolution est pour 1 équivalent de sel cristallisé :

Cal.
— 2,0 (Hess).
— 2,2 (Graham).
— 2,1 (Thomsen).

Le sulfate de zinc est soluble dans l'alcool faible; H. Schiff a déterminé cette solubilité (*Jahres berichte*, 1861, 87). 100 parties de solution alcoolique saturée à 15 degrés contiennent :

	degrés.	part.	
Alcool à	10.........	51,1	de cristaux.
—	20.........	39,0	—
—	40.........	3,48	—

L'alcool absolu ne dissout pas de sulfate de zinc.

Schrœder prétend qu'on obtient un sulfate à 7 HO plus soluble, en faisant cristalliser des solutions sursaturées du sel (*Ann. der Chemie und Pharm.*, CIX, 45).

Les cristaux de sulfate de zinc s'effleurissent légèrement à l'air. Dans une atmosphère maintenue sèche, ils perdent 6 HO ; cet effet se produit rapidement à 100 degrés (Van der Zoorn, Graham).

Chauffés à 110 degrés dans un courant d'air sec, ils perdent toute leur eau d'après Pierre (*Ann. de chimie et de phys.* [3], XVI, 241).

Au rouge, la déshydratation est rapide, mais un peu d'acide est entraîné.

Les cristaux arrosés d'eau bouillante deviennent opaques, avec de vives crépitations (Schindler).

SULFATE DE ZINC A 6 HO.

$$ZnO,SO^3,6\,HO = 134,6.$$

Il se dépose par cristallisation de la solution au-dessus de 30 degrés.

D'après Mitscherlich, un cristal à 7HO chauffé vers 50 degrés devient opaque, en se transformant en un agrégat de petits cristaux à 6HO.

Ce sont des cristaux clinorhombiques, isomorphes des sels de magnésium, de nickel, de cobalt, de même constitution. Ils ont un aspect tabulaire dû à la prédominance des bases (fig. 14).

Faces observées : m, p, g^1, $d^{1/2}$, b^1, $b^{1/4}$, a^1, $a^{1/2}$.

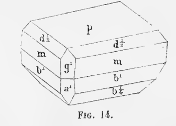


FIG. 14.

Angles principaux observés (Marignac):

$m : m$ .... = 73° 14′
$p : m$ .... = 94° 30′
$p : g^1$ .... = 98° 35′

Lecoq de Boisbaudran a obtenu ce même hydrate en cristaux du système quadratique, en mettant au contact de la solution sursaturée un cristal quadratique de sulfate de nickel à 6HO.

SULFATE DE ZINC A 5HO.

$ZnO,SO^3,5HO = 125,6.$

Quand on évapore la solution de sulfate de zinc, entre 40 et 50 degrés, on obtient, d'après Schindler, une croûte cristalline présentant cette composition.

Pierre l'a obtenu en refroidissant très lentement à 35 degrés la solution du sel.

Kühn a préparé le même hydrate en chauffant avec de l'alcool de densité 0,856, le sulfate ordinaire à 7 HO, finement pulvérisé.

Je citerai les analyses faites par ces divers observateurs.

		Calculé.	Schindler.	Pierre.	Kühn.
ZnO	= 40,6	32,27	64,0	32,30	32,05
SO^3	= 40,0	31,87		31,88	31,03
5HO	= 45,0	35,86	36,0	35,82	36,92
$ZnO,SO^3,5HO$	= 125,6	100,00	100,0	100,00	100,00

SULFATE DE ZINC A $\frac{7}{2}$ HO.

$2(ZnO,SO^3),7HO.$

Il se produit, en même temps que le sel ordinaire à 7 HO, quand on abandonne à la cristallisation à zéro, une solution un peu acide de sulfate de zinc.

Ce sont des rhomboèdres opaques, inaltérables à l'air, qui, chauffés se déshydratent sans fondre (Anthon, Kane).

	Calculé.	Anthon.
2ZnO	36,16	36,0
$2SO^3$	35,71	36,19
7HO	28,13	27,81
$2(ZnO,SO^2),7HO$	100,00	100,00

Quelques auteurs lui attribuent la formule :

$ZnO,SO^3,4HO.$

SULFATE DE ZINC DIHYDRATÉ.

$ZnO,SO^3,2HO = 98,6$.

1° Schindler l'a obtenu en évaporant vers 100 degrés une solution concentrée très acide de sulfate de zinc : il se forme une croûte de cristaux épais hyalins.

2° On obtient un sel pulvérulent cristallin de même composition, en ajoutant de l'acide sulfurique à la solution concentrée bouillante du sulfate. Le précipité grenu est souillé par de l'acide sulfurique adhérent (Kühn).

3° Le sulfate ordinaire à 7 HO, pulvérisé et traité par l'alcool absolu chaud, se transforme en sulfate dihydraté (Kühn).

Le sulfate dihydraté devient opaque au contact de l'eau froide par digestion avec l'alcool de densité 0,856, il se change en $ZnO,SO^3,5HO$. Sa chaleur spécifique est 0,224 (Pape).

		Calculé.	Kühn (3°).
ZnO..............	= 40,6	41,12	41,29
SO^3..............	= 40,0	40,61	41,21
2 HO..............	= 18,0	18,27	17,53
$ZnO,SO^3,2HO$.. ...	= 98,6	100,00	100,03

SULFATE DE ZINC MONOHYDRATÉ.

$ZnO,SO^3,HO = 89,6$.

On l'obtient en grains cristallins, par refroidissement d'une solution saturée bouillante de sulfate (Graham).

C'est ce même sel qui se produit, quand on dessèche le vitriol blanc, soit rapidement à l'air à 100 degrés, soit lentement à froid dans une atmosphère maintenue sèche, par exemple dans le vide, au-dessus d'acide sulfurique (Schindler, Graham).

Sa chaleur spécifique est 0,202 (Pape).

Sa chaleur de dissolution est, par équivalent, $ZnO,SO^3,HO = 89,6$:

Cal.
+ 5,3 (Graham).
+ 4,8 (Favre).

D'après Pierre, il se déshydrate lentement dens un courant d'air sec à 110 degrés.

Graham a trouvé que la déshydratation est totale quand on le chauffe à 238 degrés; mais il y a en même temps perte d'un peu d'acide sulfurique (Thomson, *Ann. of philos.*, XXVI, 364).

SULFATE ACIDE DE ZINC.

$$ZnO,2SO^3,9HO = 201,6.$$

Ce corps a été obtenu fortuitement par von Kobell (*Journal für prakt. Chemie*, XXVIII, 492). C'étaient des prismes clinorhombiques formés par les faces m, p, a^1.

Angles observés :

$m : m$............. = 111°
$p : m$............. = 106°
$p : a^1$............. = 118°

Ils étaient peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude. Chauffés, ils fondaient en dégageant de l'eau chargée d'acide sulfurique : au rouge sombre, ils laissaient 40 pour 100 de sulfate neutre anhydre.

		Calculé.	Trouvé.
ZnO............ =	40,5	20,10	20,00
$2SO^3$............ =	80,0	39,70	39,66
9HO............ =	81,0	40,20	40,34
$ZnO,2SO^3,9HO$.... =	201,6	100,00	100,00

SULFATES BASIQUES DE ZINC.

La solution concentrée de sulfate neutre de zinc dissout facilement l'oxyde de zinc précipité : les liqueurs ainsi obtenues peuvent fournir des sulfates basiques solides. On peut arriver aux mêmes liquides en partant du zinc métallique, qui, chauffé avec la dissolution de sulfate neutre, se dissout en dégageant de l'hydrogène.

On peut ainsi préparer seulement des sulfates tétrabasiques de la forme $(4ZnO,SO^3) + Aq$.

La décomposition par l'eau du sulfate neutre de zinc-ammonium, donne un sel hexabasique solide. On voit donc que les sulfates basiques de zinc se forment d'une manière analogue aux oxychlorures, mais avec beaucoup moins de facilité, le sulfate neutre de zinc étant dans les dissolutions plus stable que le chlorure.

Sulfate bibasique de zinc.—On obtient une solution qui renferme $2ZnO,SO^3$, au moyen d'une dissolution concentrée de sulfate neutre, dont on fait deux parts égales : on précipite l'oxyde de l'une d'elles, et on le dissout dans la seconde.

Ce liquide ne donne jamais de sel bibasique solide, mais évaporé très lentement, il donne des aiguilles :

$$4ZnO,SO^3,10HO.$$

Étendu d'une très grande quantité d'eau, il laisse déposer un sulfate octobasique :

$$8ZnO,SO^3,2HO.$$

Sulfate tétrabasique de zinc. — Ce sel s'obtient avec des quantités d'eau variables, selon le mode de préparation et les conditions d'expérience.

Le meilleur moyen de le préparer consiste à chauffer du zinc ou de l'oxyde de zinc avec une solution de sulfate neutre de zinc; la liqueur filtrée à chaud, abandonne, par refroidissement, des écailles blanches, opaques, de sulfate tétrabasique, $4ZnO,SO^3+Aq$.

On peut l'obtenir en précipitant le sulfate de zinc par une quantité très insuffisante de potasse, et reprenant par l'eau bouillante le précipité floconneux lavé (Kane, Kühn).

On peut aussi calciner le sulfate neutre jusqu'à élimination partielle de l'acide sulfurique, ensuite épuiser le résidu par l'eau bouillante.

Le sel desséché à l'air paraît renfermer 2 HO.

Eau trouvée (pour 100).....	8,31
Eau calculée...............	8,18 (Schindler).

Par le contact prolongé de la solution de sulfate de zinc avec du zinc métallique, Schindler a obtenu de longues aiguilles transparentes. Il les a préparées aussi par l'évaporation lente de la solution de sulfate bibasique (*Mag. Pharm.*, XXXI, 182). Ce sont des prismes à quatre pans, très déliés, flexibles, incolores, terminés par un pointement, qui contiennent $4ZnO,SO^3,10HO$.

A 100 degrés, ils perdent 8 équivalents d'eau, soit pour 100, 24,66 (trouvé 24,7).

Büscher a préparé un sulfate tétrabasique à 7 HO, en ajoutant à la solution de 3 parties de sulfate de zinc, chauffée vers 60 degrés, 1 partie de borax dissous dans l'eau : le précipité est formé par le sel basique, exempt d'acide borique.

Ces sulfates tétrabasiques sont très peu solubles dans l'eau froide, et même dans l'eau bouillante ; mais ils se dissolvent facilement dans la solution chaude de sulfate de zinc.

Chauffés au rouge naissant, ils se détruisent.

Sulfate hexabasique de zinc, $6ZnO,SO^3,10HO$. — Kane l'a obtenu en faisant agir l'eau sur le sulfate neutre de zinc-ammonium, AzH^3,ZnO,SO^3, anhydre ou hydraté.

C'est une poudre blanche qui contient 10 HO.

	Calculé.	Kane.
6ZnO.............	65,15	64,22
SO^3..............	10,72	10,96
10HO............	24,13	24,82
$6ZnO,SO^3,10HO$....	100,00	100,00

Chauffé à 100 degrés, il se déshydrate, mais reprend ensuite peu à peu à l'air environ un tiers de l'eau (*Ann. de chimie et de phys.* [3], LXXII, 310).

Sulfate octobasique de zinc, $8ZnO,SO^3,3HO$. — Il se forme en un précipité blanc, quand on étend de beaucoup d'eau la solution de sulfate bibasique.

C'est une poudre blanche très légère, insoluble dans l'eau. Abandonnée dans une dissolution de sulfate de zinc, elle se transforme lentement en sulfate tétrabasique.

Sec, il demeure inaltéré à l'air, et n'absorbe pas d'acide carbonique (Schindler).

	Calculé.	Schindler.
$8ZnO$	84,82	84,8
SO^3	10,47	10,6
$2HO$	4,71	4,6
$8ZnO,SO^3,2HO$	100,00	100,0

Ce même sel a été obtenu par Reindel en faisant bouillir la solution de sulfate neutre, saturée de gaz ammoniac (*Journ. f. prak. Chemie*, CVI, 371).

SULFATE DE ZINC-AMMONIUM.

$$AzH^3,ZnO,SO^3 + HO = 106,6,$$
$$(AzH^3)^2,\text{Z}\!\!\!-\!n,\text{S}\!\!\!-\!\text{O}\!\!\!-\! + H^2\text{O}\!\!\!-\!^4 = 213,2.$$

On fait passer un courant de gaz ammoniac à travers une solution saturée chaude de sulfate neutre de zinc, jusqu'à redissolution complète du précipité formé. On a par refroidissement des granules semi-cristallins d'aspect amylacé, qui ont la composition :

$$AzH^3ZnO,SO^3,HO.$$

On peut en obtenir encore en évaporant à chaud le liquide qui l'a fourni.

Ce sel peut être considéré comme un sulfate de zinc-ammonium :

$$Az \left\{ \begin{matrix} H^3 \\ Zn \end{matrix} \right\} O,SO^3, + HO.$$

Chauffé, il fond et perd d'abord toute son eau, ensuite toute l'ammoniaque, en laissant finalement du sulfate neutre anhydre (75,59 pour 100).

Au contact de l'eau, il se détruit en donnant un précipité blanc de sulfate hexabasique de zinc, et du sulfate diammoniacal qui se dissout dans la liqueur (Kane, *Ann. de chimie et de phys.* [2], LXXII, 304).

SULFATE DE ZINC DIAMMONIACAL.

$2AzH^3,ZnO,SO^3 + Aq.$

L'eau mère qui a déposé le sulfate monoammoniacal, évaporée à froid, laisse déposer des cristaux qui ont pour formule $2AzH^3,ZnO,SO^3,4HO$ (1).

On obtient les mêmes cristaux en refroidissant très fortement une solution saturée de sulfate de zinc, ammoniacale et additionnée d'alcool ammoniacal (C. Müller, *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXLIX, 73, et CLI, 213).

Ces cristaux sont solubles dans l'eau, sans décomposition. D'abord transparents, ils deviennent opaques dans l'air sec en perdant 2HO.

Ils perdent encore 1 équivalent d'eau, vers 38 degrés, en se transformant en une poudre blanche. Si on continue à la chauffer, jusqu'à ce qu'elle commence à fondre, elle perd la moitié de son ammoniaque et se change en une masse gommeuse de sulfate de zinc-ammonium :

AzH^3,ZnO,SO^3,HO (Kane).

Müller a obtenu le sel à 2 équivalents d'eau, en ajoutant à la température ordinaire de l'alcool ammoniacal à une solution ammoniacale saturée de sulfate de zinc : il se sépare une couche visqueuse, d'où se déposent à la longue des tétraèdres réguliers; cette couche additionnée d'alcool ammoniacal se prend en une masse cristalline, qui a pour composition :

$2AzH^3,ZnO,SO^3 + 2HO.$

Le sulfate diammoniacal peut être considéré comme un sulfate neutre de zinc-diammonium :

$$Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ AzH^4 \\ Zn \end{matrix}\right\}O,SO^3 + Aq.$$

SULFATE DE ZINC PERAMMONIACAL.

$5AzH^3,2(ZnO,SO^3).$

Le sulfate de zinc anhydre absorbe facilement le gaz ammoniac sec, avec dégagement de chaleur. Il se forme une poudre blanche volumineuse qui contient $5AzH^3,2(ZnO,SO^3)$.

$$\text{Ammoniaque pour 100}\left\{\begin{matrix} \text{trouvé......} & 51,22 \\ \text{calculé......} & 52,79 \end{matrix}\right.$$

(1) Kane a trouvé dans ces cristaux 54,66 sulfate de zinc anhydre : le calcul indique 53,49.

Cette poudre se dissout dans l'eau avec dépôt d'oxyde de zinc hydraté (H. Rose, *Ann. de Pogg.*, XX, 149, et Ditte, *Comptes rendus*, 1870, LXX, 456).

SULFATE BASIQUE AMMONIACAL.

$$2\,AzH^3,4\,ZnO,SO^3,4\,HO.$$

La solution concentrée de sulfate bibasique de zinc demeure limpide quand on la sature d'ammoniaque. La liqueur obtenue refuse de cristalliser, par mélange avec l'alcool. Étendue d'eau, elle donne un précipité qui contient de l'ammoniaque et de l'acide sulfurique ; mais, quand la dilution est très grande, il est formé d'oxyde de zinc pur (Schindler, *Mag. pharm.*, XXXVI, 57).

Quand on sature le gaz ammoniac d'une solution bouillante de sulfate neutre de zinc, la liqueur bouillie jusqu'à élimination de toute odeur d'ammoniaque précipite le sulfate basique :

$$2\,AzH^3,4\,ZnO,SO^3,4\,HO.$$

(Schindler, *Repert. f. d. Pharm.*, XXXI, 20.)

SULFATE DOUBLE DE ZINC ET D'AMMONIUM.

$$ZnO,SO^3 + AzH^4O,SO^3 + 6\,HO = 200,6.$$

On le prépare par le mélange des deux solutions. Ce sont des cristaux limpides, durs, d'une saveur âcre. Ils contiennent 6 équivalents d'eau.

Leur forme cristalline se rattache au système clinorhombique. Ils sont isomorphes du sulfate double de magnésium et ammonium (Mitscherlich):

$$a : b : c = 0,7352 : 1 : 0,4996.$$

Les faces signalées par Marignac (*Ann. des Mines* [5], XII, 1), sont :

$$m,\ h^1,\ g^1,\ g^3,\ g^2,\ p,\ e^1,\ e^{1/2},\ b^{1/2},\ d^{1/2},\ a^1.$$

Les faces de la zone prismatique (m à g^2) étant d'ailleurs peu développées (fig. 15).

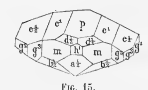


Fig. 15.

Angles principaux observés :

	Marignac.	Von Kobell.
$m : m$ .... =	109° 42′	111° 0′
$p : m$ .... =	103° 37′	106° 14′
$p : a^1$ .... =	115° 4′	»

(Von Kobell, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXVIII, 492, et XXXI, 320.)

Les propriétés optiques ont été étudiées par de Sénarmont (*Ann. de chimie et de phys.* [3], XXXIII, 391) et par Murmann et Rotter (*Wien Akad. Ber.*, XXXIV).

La densité des cristaux est 1,910 (Schiff).

La chaleur de dissolution dans l'eau, est pour 1 équivalent de cristaux $AzH^4O,ZnO,2\,SO^3,6\,HO = 200,6$:

$$-5^{Cal},9 \text{ (Graham).}$$

La solubilité a été déterminée par Tobler (*Ann. der Chemie und Pharm.*, XCV, 123). 100 parties d'eau dissolvent :

degrés.	part.	
A 0	7,3	sel anhydre.
10	8,8	—
13	10,0	—
15	12,5	—
30	16,5	—
45	21,7	—
60	29,7	—
75	37,8	—
85	46,2	—

I. Pierre attribuait à ce sel double 7 HO, et une forme rhomboédrique (*Ann. de chimie et de phys.* [3], XVI, 244).

SULFATE DOUBLE DE ZINC ET DE POTASSIUM.

$$ZnO,SO^3 + KO,SO^3 + 6HO = 221,6.$$

Le mélange des solutions des deux sulfates le fournit en cristaux, isomorphes du sel correspondant de magnésium.

Les cristaux appartiennent au système clinorhombique :

$a : b : c = 0,7446 : 1 : 0,5098$ (Rammelsberg).

Faces principales : m, p, g^3, g^1, a^1, e^1.

Angles observés :

$m : m$ .... = 108° 40′
$p : m$ .... = 102° 30′
$p : a^1$ .... = 115° 42′

Les propriétés optiques ont été étudiées par Murmann et Rotter (*loc. cit.*).
Densité des cristaux :

2,153 (Kopp).
2,240 (Joule et Playfair), à 4°.
2,153 (Schif).

Dilatation cubique de zéro à 100 degrés :

0,00829 (Joule et Playfair).

Le sel cristallisé perd 5 équivalents d'eau dans le vide sec à 25 degrés; il devient anhydre à 121 degrés (Graham).

La chaleur de dissolution, mesurée par Graham, est, pour 1 équivalent du sel double :

Sel cristallisé	$-5^{Cal},6$.
Sel anhydre...............	$+3^{Cal},7$.

On en déduit la chaleur de formation du sel anhydre :

SO^4K *anh.* + $ZnSO^4$ *anh.* = $KZn,2SO^4$ *sol.*, dégage $+2^{Cal},1$.

La chaleur d'hydratation est donnée par :

$KZn,2SO^4$ *anh.* + 6HO *sol.* = Sel cristallisé, dégage $+5^{Cal},0$.

La solubilité a été déterminée par Tobler (*loc. cit.*). 100 parties d'eau dissolvent :

degrés.	part.	
A 0	12,6	de sel.
10	18,7	—
15	22,5	—
25	28,8	—
36	39,9	—
45	51,1	—
50	54,0	—
58	67,6	—
65	81,3	—
70	87,9	—

I. Pierre lui attribuait 7HO (*loc. cit.*). Je citerai l'analyse faite par Bucholz (*Neues Journ. d. Pharm. Trom.*, IX, 2).

		Calculé.	Bucholz.	Pierre.
KO................	= 47	21,22	21,4	»
ZnO................	= 40,6	18,28	18,2	17,93
$2SO^3$................	= 80	36,12	36,2	34,90
6HO	= 54	24,38	24,5	27,49
$KZnS^2O^8$,6HO........	= 221,6	100,00	100,3	»

SULFATE DOUBLE DE ZINC ET DE SODIUM.

$$ZnO,SO^3 + NaO,SO^3 + 4HO = 187,6.$$

Préparation. — Il se produit en cristaux quand on évapore lentement un mélange des solutions de sulfate de zinc et de sulfate acide de soude.

D'après Graham, le mélange des deux sels neutres ne donne pas de sel double, mais seulement le mélange des deux sels (*Philos. Mag.*, XVIII, 417).

Cependant il paraît résulter des recherches de Karsten et de Bucholz sur ce point que l'évaporation très lente donne le sel double. Karsten a obtenu ce dernier, même en partant d'un mélange de sulfate de zinc et de chlorure de sodium.

Propriétés. — Les cristaux appartiennent au système clinorhombique (Miller, *Philos. Mag.* [3], XXXI, 540) :

$$a : b : c = 1,344 : 1 : 1,422.$$

Faces observées :

$$m,\ h^3,\ p,\ e^1,\ d^{1/2}.$$

Angles observés principaux :

$$m : m \ldots\ldots\ldots\ldots = 105^\circ\ 48'$$
$$m : p \ldots\ldots\ldots\ldots = 96^\circ\ 13'$$

Ils sont isomorphes du sel magnésien correspondant.

Ce sel est déliquescent dans l'air humide, très soluble dans l'eau, qui le détruit en ses composants. Il se déshydrate par la chaleur, puis fond au rouge naissant, et se fige par refroidissement en une masse opaque blanche.

La chaleur de dissolution est par équivalent du sel :

	Cal.
Sel anhydre	+ 8,1
Sel cristallisé.........	— 0,1

On en déduit les chaleurs de formation :

$NaSO^4$ *anh.* + $ZnSO^4$ *anh.* = Sel double anhydre, dégage + $5^{Cal},4$.
$NaZn(SO^4)^2$ *anh.* + 4HO *sol.* = Cristaux, dégage par équivalent + $1^{Cal},5$.

SULFATES DOUBLES DE ZINC ET DE MAGNÉSIUM.

Le sulfate de magnésie est isomorphe du sulfate de zinc à 7HO, et cristallise avec lui en toutes proportions.

Le sel formé par des équivalents égaux des deux sels, cristallise au-dessus de 35 degrés avec 10 HO d'après Pierre; c'est alors :

$$MgO,ZnO,2SO^3,10HO.$$

(Eau trouvée pour 100 : 39,48; calculé : 38,97.)

Ce sel est isomorphe avec $ZnO,SO^3,5HO$.

Au-dessous de 35 degrés, on obtient des cristaux identiques au vitriol blanc :

$$MgO,ZnO,2SO^3,14HO.$$

(Eau trouvée pour 100 : 47,12; calculé : 47,28.)

Ces cristaux ont pour densité 1,817 (Schiff).

Chauffés peu à peu, ils se déshydratent partiellement : à 200 degrés, ils retiennent encore 2 HO, qu'ils perdent totalement de 250 à 260 degrés (Pierre).

Les cristaux de même forme :

$$3ZnO,5MgO\,(SO^3) + 8 \times 7HO,$$

ont une densité 1,770 (Schiff).

Sels multiples zinco-magnésiens. — Le sulfate de magnésie peut remplacer le sulfate de zinc dans les sels doubles formés par ce dernier avec le potassium, l'ammonium.

Ces sels ont été étudiés par Wohl (*Ann. der Chemie und Pharm.*, XCIV, 57). Je citerai en particulier :

$2AzH^4O,3KO,2ZnO,3MgO,10SO^3,30HO$, densité.....	1,992
$AzH^4O,2KO,ZnO,2MgO,6SO^3,18HO$, densité.......	1,968
$AzH^4O,KO,ZnO,MgO,4SO^3,12HO$, densité..........	1,908

Dans ces divers cristaux, le volume moléculaire spécifique est constant pour un même nombre d'équivalents de sels.

SULFATE DOUBLE DE ZINC ET DE GLUCINIUM.

$$2(GlO,SO^3),3(ZnO,SO^3),35HO.$$

On l'obtient en faisant cristalliser le mélange des deux sels.

Ce sont des prismes clinorhombiques, isomorphes du vitriol de zinc (Klatzo, *Jahresberichte*, 1868, 205).

	Calculé.	Trouvé.
2GlO............	3,84	4,33
3ZnO............	18,36	17,14
$5SO^3$............	30,21	30,48
35HO............	47,59	48,05
$ZnGl,5SO^4,35HO$....	100,00	100,00

SULFATE DOUBLE DE ZINC ET D'ALUMINIUM.

$$ZnO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO.$$

Kane a signalé l'existence d'un sulfate double de zinc et d'aluminium, qui serait un véritable alun zincique.

SULFATES DOUBLES DE ZINC ET DES AUTRES MÉTAUX.

Le zinc ne paraît pas donner de sulfate double avec le lithium (Rammelsberg, *Berl. Akad. Ber.*, 1848, p. 385).

Mais il donne avec le cœsium et le rubidium des sels cristallisés avec 6 HO, isomorphes de ceux que donne aussi le sulfate de magnésie (Bunsen et Kirchhof, *Ann. de Pogg.*, CXIII, 337.)

Le sulfate de zinc donne, avec le sulfate de thallium, un sulfate bien cristallisé :

$$TlO,SO^3 + ZnO,SO^3 + 6HO.$$

Avec les sulfates de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, il forme des sels doubles, et peut également donner avec eux des sels mixtes contenant des sulfates d'ammonium et de potassium, semblables à ceux indiqués plus haut pour le magnésium.

Il en est de même avec le sulfate de cuivre.

Tous ces sels doubles seront étudiés avec le métal correspondant.

HYPOSULFATE DE ZINC.

$$ZnO,S^2O^5,6HO = 166,6$$
$$S^2O^6Zn,6H^2O = 333,2$$

Préparation. — On précipite 1 équivalent d'hyposulfate de baryte par 1 équivalent de sulfate de zinc : la liqueur, filtrée et évaporée à chaud, donne des cristaux peu nets d'hyposulfate de zinc. (Heeren, *Ann. de Pogg.*, VII, 183).

		Calculé.	Trouvé.
ZnO	= 40,6	24,33	24,25
S^2O^5	= 72	43,24	43,51
6HO	= 54	32,43	32,24
$ZnS^2O^6,6HO$	= 166,6	100,00	100,00

Propriétés. — Ces cristaux sont inaltérables à l'air; ils ont une saveur âcre très prononcée. Ils appartiennent au système anorthique, comme les hyposulfates de magnésium et de manganèse qui sont ses isomorphes (Topsoë, *Wien Akad. Ber.*, LXVI, 5).

Faces observées : m, t, h^1, b^1.

Angles principaux observés :

$$h^1 : t \ldots\ldots\ldots\ldots = 124^\circ\ 26'$$
$$m : t \ldots\ldots\ldots\ldots = 117^\circ\ 2'$$

La densité des cristaux est 1,915.

Ils sont très solubles dans l'eau. La chaleur de dissolution est, pour 1 équivalent de sel cristallisé, $ZnS^2O^6,6HO = 166,6$:

$$-\ 1^{\text{Cal}},3 \text{ (Thomsen).}$$

Chauffés au rouge, ils donnent 48,4 pour 100 de sulfate de zinc.

Leur dissolution, portée à l'ébullition, se transforme en sulfate de zinc.

HYPOSULFATE DE ZINC AMMONIACAL.

$$2AzH^3,ZnO,S^2O^5 = 146,6.$$

On dissout à saturation de l'hyposulfate de zinc dans l'ammoniaque chaude. La liqueur abandonne par refroidissement de petits cristaux prismatiques qui contiennent $2AzH^3,ZnO,S^2O^5$ (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, LVIII, 297).

		Calculé.	Trouvé.
$2AzH^3$	= 34	23,21	22,53
ZnO	= 40,6	27,64	27,50
S^2O^5	= 72	49,15	»
$2AzH^3,ZnS^2O^6$	= 146,6	100,00	»

Ces cristaux se détruisent au contact de l'eau pure, en abandonnant de l'oxyde de zinc.

SULFITE DE ZINC.

$$2(ZnO,SO^2),5HO = 190,2.$$

Préparation. — L'oxyde de zinc se dissout facilement dans la solution chaude d'acide sulfureux, et la liqueur fournit par refroidissement ou évaporation des écailles brillantes (Vogel), ou de petits cristaux peu solubles dans l'eau (Fourcroy et Vauquelin).

On obtient les mêmes cristaux, sous forme de fines aiguilles, en additionnant d'alcool la solution.

Ces cristaux ont, d'après Rammelsberg (*Ann. de Pogg.*, LXVII, 246) et Marignac (*Ann. des Mines* (5), XII, [1], la composition :

$$2(ZnO,SO^2),5HO.$$

		Calculé.	Rammelsberg.	Marignac.
$2ZnO$	= 81,2	42,64	42,49	42,38
$2SO^2$............	= 64	33,68	33,79	33,70
$5HO$	= 45	23,68	»	»
$2(ZnO,SO^2),5HO$....	= 190,2	100,00	»	»

Muspratt, ainsi que Fordos et Gélis (*Ann. de chimie et de phys.* [3], VIII, 349), leur avaient assigné la formule $ZnO,SO^2,2HO$.

Propriétés. — Les cristaux de sulfite de zinc sont très petits, brillants, peu altérables à l'air. Ils appartiennent au système clinorhombique.

Leur aspect est souvent tabulaire à cause de la prédominance des bases p.

Formes observées (Marignac) :

$$p, m, h^1, g^1, o^1, d^{1/2}, e^1 \text{ (fig. 16).}$$

Il y a souvent hémiédrie, suppression de deux faces e^1 (fig. 17). Très fréquemment, les cristaux sont maclés parallèlement à g^1 (fig. 18).

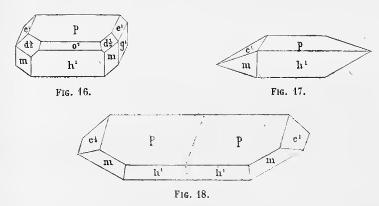


FIG. 16. FIG. 17.

FIG. 18.

Ces cristaux donnent des images multiples, et ne peuvent par conséquent se prêter à des mesures très précises.

Angles observés principaux :

$$p : e^1 .... = 140° 40'$$
$$p : h^1 .... = 93° 40'$$
$$m : h^1 .... = 140° 10'$$

Le sulfite de zinc est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther; il se dissout facilement dans les solutions même peu concentrées d'acide sulfureux.

Cette dissolution, portée à l'ébullition, se trouble en laissant déposer un sel basique, d'après Berthier (*Ann. de chimie et de phys.* [3], VII, 82).

Le sulfite chauffé à 200 degrés se détruit en dégageant de l'eau et de l'acide sulfureux : il reste un mélange de sulfate, d'oxyde et de sulfure de zinc (Rammelsberg).

SULFITE AMMONIACAL DE ZINC.

$$AzH^3,2(ZnO,SO^2) = 162,2.$$

On dissout du sulfite de zinc dans l'ammoniaque, et on évapore à une douce chaleur. Il se forme des croûtes cristallines qui contiennent ce composé.

		Calculé.	Trouvé.
AzH^3............	= 17	10,49	10,33
2ZnO...........	= 81,2	50,00	50,70
$2SO^2$...........	= 64	39,51	»
$AzH^3,2(ZnSO^3)$....	= 162,2	100,00	»

Ce sel répand l'odeur d'ammoniaque. Au contact de l'eau il se détruit en oxyde de zinc et sulfite d'ammoniaque (Rammelsberg, *loc. cit.*).

HYPOSULFITE DE ZINC.

1° On obtient une solution de ce sel en faisant digérer en vase clos du soufre avec du sulfite d'ammoniaque (Berzelius).

2° On peut aussi précipiter l'hyposulfite de baryte par le sulfate de zinc.

3° Rammelsberg l'a obtenu également en faisant passer un courant d'acide sulfureux à travers du sulfure de zinc précipité, maintenu en suspension dans de l'eau refroidie : la dissolution s'opère lentement sans dépôt de soufre (*Ann. de Pogg.*, LVI, 305).

4° Quand on dissout du zinc dans une solution d'acide sulfureux, on obtient sans dégagement d'hydrogène, un dépôt cristallin de sulfite de zinc; la liqueur contient tout d'abord de l'hydrosulfite de zinc (Schützenberger). Ce dernier se détruit promptement en donnant de l'hyposulfite, qui reste dissous. C'est ce dernier résultat qu'avaient constaté Mitscherlich, Fordos et Gélis, etc.

La solution d'hyposulfite de zinc refuse de cristalliser. Quand on l'additionne d'éther, il se sépare une couche oléagineuse, qui soumise dans le vide à l'évaporation, se prend en une gomme très déliquescente (Kœne). L'alcool ne

produit aucun effet. Évaporée dans le vide ou dans l'air, la solution se détruit en donnant du sulfure de zinc et du trithionate soluble (?) (Fordos et Gélis, Rammelsberg).

HYPOSULFITE AMMONIACAL DE ZINC.

$$AzH^3,ZnO,S^2O^2 = 105,6.$$

La solution d'hyposulfite de zinc, sursaturée de gaz ammoniac, puis additionnée d'alcool absolu, laisse déposer des aiguilles blanches.

L'eau les détruit immédiatement, en donnant des flocons d'oxyde de zinc (Rammelsberg).

			Calculé.	Rammelsberg.
AzH^3	=	17	16,11	»
ZnO	=	40,6	38,39	39,62
S^2O^2	=	48	45,50	»
AzH^3,ZnS^2O^3	=	105,6	100,00	»

TRITHIONATE DE ZINC.

On en obtient une solution quand on évapore celle d'hyposulfite de zinc.

Elle se détruit quand on chauffe même légèrement, ou lorsqu'on essaye de l'évaporer à siccité. Dans ce cas, de l'acide sulfureux se dégage, et il reste un mélange de sulfure de zinc, de soufre et de sulfate de zinc (Fordos et Gélis).

SÉLÉNIATES DE ZINC.

On obtient la dissolution de séléniate de zinc, comme celle de sulfate de zinc par exemple, en dissolvant l'oxyde de zinc pur dans l'acide sélénique.

Cette dissolution cristallise avec des quantités d'eau variables, selon la température (Mitscherlich, *Ann. de Pogg.*, XI). Au-dessus de 30 degrés on obtient le sel :

$$ZnO,SeO^3,5\,HO.$$

Au-dessous, à la température ordinaire, il se forme :

$$ZnO,SeO^3,6\,HO,$$

isomorphe du sulfate correspondant

D'après Mitscherlich, au-dessous de 15 degrés, l'hydrate qui se dépose contient 7 HO, et a la forme du vitriol blanc : ce résultat n'a pas été retrouvé par Topsoë.

Au-dessus de 50 degrés, il se dépose à l'évaporation des croûtes cristallines, blanches, opaques, peu solubles, qui paraissent contenir moins de 5 HO.

SÉLÉNIATE DE ZINC PENTAHYDRATÉ.

$$ZnO,SeO^3,5\,HO = 149,4$$
$$ZnSeO^4,5\,H^2O = 299,8$$

C'est l'hydrate qui se forme quand on évapore la solution au-dessus de 30 degrés, ou mieux quand on laisse refroidir lentement de 50 à 30 degrés la solution saturée.

Les cristaux appartiennent au système triclinique. Faces observées :

$$p,\ m,\ t,\ h^1,\ g^1,\ o^1,\ a^1,\ a^{1/3}.$$

Le développement des faces h^1 donne aux cristaux un aspect tabulaire.

Angles observés (Topsoë) :

$m : t$ .... = 121° 17′
$g^1 : t$ .... = 128° 42′
$h^1 : p$ .... = 112° 35′

Les faces prismatiques sont striées.

Ils sont isomorphes des sels correspondants de manganèse et de cobalt.

Leur densité est de 2,591.

SÉLÉNIATE DE ZINC HEXHYDRATÉ.

$$ZnO,SeO^3,6\,HO = 158,4$$
$$ZnO,SeO^3,6\,H^2O = 316,8$$

D'après Topsoë, ce sel se dépose toujours à la température ordinaire, même à zéro.

Les cristaux, qui appartiennent au système quadratique, sont isomorphes du séléniate et du sulfate analogues du nickel (Mitscherlich).

Faces principales :

$$b^{1/2},\ b^1,\ a^1,\ h^1,\ p.$$

Les cristaux sont souvent octaédriques, parfois tabulaires par prédominance des bases :

$$a : c = 1 : 1,\ 895 \text{ (Topsoë)}.$$

Angles observés :

$$\text{Octaèdre } b^{1/2} \left\{ \begin{array}{l} 97^\circ 0' \\ 138^\circ 56' \end{array} \right.$$

Clivages selon p.
La densité des cristaux est 2,325.

SÉLÉNIATE DOUBLE DE ZINC ET D'AMMONIUM.

$$AzH^4O,SeO^3, + ZnO,SeO^3 + 6HO.$$

On l'obtient du mélange des deux solutions en cristaux incolores, du système clinorhombique, isomorphes du sulfate correspondant (Topsoë).

$$a : b : c = 0,7416 : 1 : 0,5062.$$

La forme dominante est le prisme basé (m, p).
Il y a en outre les faces h^1, g^3, e^1, $b^{1/2}$, $e^{1/2}$.
Angles principaux observés :

$m : m$..............	109° 5′
$p : m$..............	103° 7′
$p : e^{1/2}$..............	64° 41′

La base p et les faces m sont striées et ont un éclat soyeux.
La densité de ce sel est 2,20.

SÉLÉNIATES DOUBLES DE ZINC ET DE POTASSIUM

Il existe deux séléniates doubles cristallisés de zinc et de potassium. A la température ordinaire, le sel obtenu renferme 6 HO : si le dépôt a lieu de 70 à 80 degrés, les cristaux formés ne contiennent que 2 HO. (Topsoë).

1° $KO,ZnO,2SeO^3,2HO$. — Ce sont des prismes incolores transparents, du système triclinique, isomorphes des sels correspondants de manganèse et de cadmium.

L'aspect prismatique qui domine, provient des faces h^1 et g^1; il faut signaler aussi t, $b^{1/2}$, $b^{1/6}$, $f^{1/2}$, $f^{1/6}$, ainsi que des modifications sur les angles e et i.
Angles principaux observés :

$h^1 : g^1$.........	= 62° 39′
$g^1 : f^{1/2}$.........	= 106° 40′
$t : f^{1/2}$.........	= 147° 11′

Densité : 3,210.

2° $KO,ZnO,2SeO^3,6HO$. — Ce sel forme de très beaux cristaux incolores et limpides, du système clinorhombique, isomorphes avec le sulfate correspondant et les sels analogues du magnésium, nickel, manganèse, fer, cuivre.

Les bases *p* très développées leur donnent l'aspect tabulaire : ils présentent en outre *m*, e^1, et aussi le plus souvent $a^{1/2}$.

m et *p* sont striées.

Angles observés principaux :

$$m : m \ldots\ldots\ldots\ldots = 71^\circ\,38'$$
$$p : m \ldots\ldots\ldots\ldots = 78^\circ\,30'$$
$$p : e^1 \ldots\ldots\ldots\ldots = 153^\circ\,49'$$

Densité : 2,538.

SÉLÉNITES DE ZINC.

On a décrit, outre le sélénite neutre ZnO,SeO^2, que l'on connaît anhydre et hydraté, un disélénite peu stable ZnO,HO,Se^2O^4, et un tétrasélénite très stable, $ZnO,4SeO^2,3HO$.

SÉLÉNITE NEUTRE DE ZINC.

$$ZnO,SeO^2 = 96,4.$$

Par double décomposition, on obtient avec les sels de zinc, un sélénite neutre hydraté, sous forme d'une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau :

$$ZnO,SeO^2,2HO.$$

Ce sel chauffé fond, en perdant de l'eau, en un liquide jaune transparent, qui se prend par refroidissement en une masse blanche de texture cristalline (Muspratt, *Chem. Soc. Q. Journ.*, II, 52).

Au rouge, il se décompose : de l'acide sélénieux se volatilise, et il reste un sel basique infusible et stable.

Ce sélénite hydraté, chauffé avec une solution d'acide sélénieux, se dissout partiellement, avec formation de tétrasélénite, et il se produit de petites tables jaunâtres de sélénite neutre anhydre :

$$ZnO,SeO^2.$$

(Nilson, *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 357.)

BISÉLÉNITE DE ZINC.

$ZnO,HO,2\,SeO^2$.

En évaporant la solution de sélénite neutre dans l'acide sélénieux, Berzelius a obtenu un bisélénite de zinc, sous forme d'une masse gommeuse, fendillée, transparente, légèrement soluble dans l'eau.

D'après Nilson (*loc. cit.*), le bisélénite est très instable et se dédouble en sel neutre et tétrasélénite.

TÉTRASÉLÉNITE DE ZINC.

$ZnO,4\,SeO^2,3\,HO = 290,8$.

Préparation. — Le zinc métallique plongé, dans une solution un peu concentrée d'acide sélénieux, se dissout sans dégagement d'hydrogène : il se recouvre d'une légère couche rouge de sélénium réduit, en même temps qu'il se forme dans la liqueur du tétrasélénite. Cette solution, évaporée à consistance sirupeuse dans le vide sec, donne au bout de quelques jours de gros cristaux orangés semblables au chromate de potasse (Wœhler, *Ann. der Chemie und Pharm.*, LXIII, 279).

La formule de ces cristaux est :

$ZnO,4\,SeO^2,3\,HO$.

		Calculé.	Wœhler.
ZnO.............	= 40,6	13,95	14,86
$4\,SeO^2$...........	= 223,2	76,75	76,03
$3\,HO$............	= 27,0	9,30	9,10
$ZnH^3O^4,4\,SeO^2$.....	= 290,8	100,00	99,99

Propriétés. — Ce sont des prismes clinorhombiques, qui présentent de nombreuses macles. Ils sont inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau.

Leur solution, qui est incolore, possède une saveur très acide. Elle n'est pas décomposée par les acides. Chauffée, elle se trouble, le sel se dédoublant en acide sélénieux et sélénite neutre insoluble.

Les cristaux se détruisent dès 30 à 40 degrés, et deviennent blancs et opaques. A une température plus élevée, ils fondent, dégagent de l'eau et des vapeurs d'acide sélénieux et laissent un résidu, qui est, selon la température, du sélénite neutre ou un sélénite basique.

TELLURITE DE ZINC.

C'est, d'après Berzelius, un précipité floconneux blanc, insoluble dans l'eau.

HYPOCHLORITE DE ZINC.

L'hypochlorite de zinc n'a pas été isolé. On en obtient une dissolution en dissolvant de l'oxyde de zinc dans une solution aqueuse d'acide hypochloreux (Balard). Grouvelle l'a préparée en dissolvant de l'oxyde de zinc dans de l'eau de chlore : 1 équivalent d'oxyde se dissout ainsi par équivalent de chlore.

On n'en obtient pas par double décomposition en mêlant du sulfate de zinc avec un excès d'hypochlorite de chaux : il se forme un précipité de sulfate de chaux et d'oxyde de zinc ; la liqueur qui surnage ne renferme pas de zinc (Balard).

La solution d'hypochlorite de zinc est limpide et incolore : elle décolore fortement l'indigo.

Si on l'évapore, elle se détruit en donnant de l'acide hypochloreux, du chlorure de zinc qui reste dissous, et de l'oxychlorure de zinc insoluble (Balard).

CHLORATE DE ZINC.

$$ZnO,ClO^5,6HO = 170,1$$
$$Zn(ClO^3)^2,6H^2O = 340,2$$

1° On obtient une solution de chlorate de zinc, en dissolvant le carbonate de zinc dans l'acide chlorique (Vauquelin).

2° On arrive au même résultat en mêlant les solutions de sulfate de zinc et de chlorate de baryte.

3° On peut passer par le fluosilicate soluble de zinc. On dirige un courant de fluorure de silicium à travers du carbonate de zinc maintenu en suspension dans l'eau. La liqueur limpide filtrée est additionnée de chlorate de potasse: il suffit de séparer par filtration l'hydrofluosilicate de potasse insoluble (O. Henry, *Journ. de pharm. et de chim.*, XXV, 269).

La solution évaporée sur l'acide sulfurique, fournit une masse saline déliquescente, qui paraît formée d'octaèdres aplatis très déliquescents.

Le chlorate de zinc a une saveur très âpre. Il est soluble dans l'alcool. Il fond à 60 degrés, et se détruit au-dessous de 100 degrés en dégageant du chlore, de l'oxygène et de l'eau ; il reste de l'oxyde de zinc pur.

Il fuse sur les charbons ardents avec une flamme jaunâtre.

Traité par l'acide nitrique, il se colore en jaune, en donnant de l'acide hypochlorique.

Sa formule paraît être $ZnO,ClO^5,6HO$ (Wächter, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXIII, 321).

		Calculé.	Wächter.
ZnO	= 40,6	23,82	23,72
ClO^5	= 75,5	44,42	»
$6HO$	= 54,0	31,76	»
$ZnClO^6,6HO$	= 170,1	100,00	»

PERCHLORATE DE ZINC.

$ZnO,ClO^7 = 132,1$
$Zn(ClO^4)^2 = 264,2$

On obtient sa dissolution par double décomposition :

1° On précipite le perchlorate de baryte par le sulfate de zinc (Serullas, *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLVI, 305).

2° On ajoute un excès de carbonate de soude, à 5 parties de sulfate de zinc cristallisé dissous : le carbonate de zinc formé étant lavé et mis en suspension dans l'eau, on y fait passer un courant de fluorure de silicium, qui le transforme en fluosilicate de zinc soluble. On ajoute 4 parties de perchlorate de potasse, et on filtre pour séparer l'hydrofluosilicate de potasse (Henry).

La liqueur, évaporée à consistance sirupeuse et abandonnée dans un endroit chaud, donne des prismes déliquescents, groupés en faisceaux, solubles dans l'alcool.

BROMATE DE ZINC.

$ZnO,BrO^5,6HO = 214,6$
$Zn(BrO^3)^2,6H^2O = 429,2$

La solution d'oxyde de zinc dans l'acide bromique, fournit par l'évaporation des cubo-octaèdres réguliers, inaltérables à l'air.

		Calculé.	Rammelsberg.
ZnO	= 40,6	18,88	16,44
BrO^5	= 120	55,94	58,31
$6HO$	= 54	25,18	25 25
$ZnBrO^6,6HO$	= 214,6	100,00	100,00

Les cristaux de bromate de zinc s'effleurissent dans le vide sec. Chauffés à 100 degrés, ils fondent ; à 200 degrés, ils se déshydratent complètement ; au-dessus de cette température, ils se décomposent en dégageant de l'oxygène et du brome : il reste de l'oxyde de zinc très floconneux.

Ils se dissolvent dans leur poids d'eau froide (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, LII, 90).

BROMATE DE ZINC AMMONIACAL.

$AzH^3,ZnO,BrO^5,3HO = 204,6.$

La dissolution de bromate de zinc, additionnée d'ammoniaque, jusqu'à redissolution du précipité qui s'est formé, donne, quand on l'évapore sous une cloche en présence de chaux vive ou de potasse, de petits cristaux prismatiques de cette composition (1) (Rammelsberg, *loc. cit.*).

		Calculé.	Rammelsberg.
AzH^3	= 17	8,32	8,52
ZnO	= 40,6	19,80	19,41
BrO^5	= 120	58,68	»
3HO	= 27	13,29	»
$AzH^3,ZnBrO^6,3HO$	= 204,6	100,00	»

Ces cristaux sont déliquescents ; exposés à l'air, ils ne tardent pas à jaunir, par mise en liberté de brome.

L'eau les détruit en oxyde de zinc et bromate d'ammoniaque, qui se dissout. Chauffés, ils se décomposent avec vivacité en dégageant des vapeurs de brome.

IODATE DE ZINC.

$ZnO,IO^5,2HO = 225,6$
$Zn(IO^3)^2,2H^2O = 451,2$

Préparation. — Le zinc se dissout dans l'acide iodique avec dégagement d'hydrogène, mais l'action, d'abord assez vive, ne tarde pas à s'arrêter à cause de l'insolubilité de l'iodate formé (Connel, *New Edinb. Philos. Journ.*, XI, 72).

Pour préparer commodément ce sel, on mélange les solutions d'équivalents égaux de sulfate de zinc et d'iodate de soude : on évapore à siccité, et on reprend par l'eau, qui enlève le sulfate de soude (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, XLIV, 563).

(1) L'alcool versé dans cette solution ne sépare pas le sel, mais seulement de l'hydrate d'oxyde de zinc.

Propriétés. — L'iodate de zinc est une poudre blanche cristalline peu soluble dans l'eau. 1 partie de sel se dissout dans 114 parties d'eau à 15 degrés et dans 76 parties d'eau bouillante.

Il fuse faiblement sur les charbons ardents.

Chauffé au rouge, il se détruit, dégage de l'iode et de l'oxygène; il se sublime un peu d'iodure de zinc en aiguilles fines, et il reste de l'oxyde de zinc, retenant encore de l'iode.

Il est soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

Il contient 2 équivalents d'eau, soit pour 100 7,98. Rammelsberg a trouvé 8,22.

IODATE DE ZINC AMMONIACAL.

$4AzH^3,3(ZnO,IO^5)$.

La solution d'iodate de zinc dans l'ammoniaque fournit, par l'évaporation spontanée, des prismes orthorhombiques (1) (Rammelsberg, *loc. cit.*).

	Calculé.	Rammelsberg.
$4AzH^3$	9,84	10,64
$3ZnO$	17,60	18,03
$3IoO^5$	72,56	71,33
»	100,00	100,00

Ces cristaux s'effleurissent promptement à l'air en perdant du gaz ammoniac. L'eau les décompose.

Calcinés, ils fondent et se détruisent en donnant un résidu d'oxyde de zinc.

PERIODATES DE ZINC.

On a signalé plusieurs periodates de zinc, dont quelques-uns ne sont sans doute que des mélanges. Les voici par ordre décroissant de basicité :

$9ZnO,2IO^7,12HO$,
$4ZnO,IO^7,HO$,
$5ZnO,2IO^7,14HO$,
$2ZnO,IO^7,6HO$,
$3ZnO,2IO^7,7HO$.

1° En traitant l'oxyde de zinc hydraté par un léger excès d'acide periodique,

(1) La même solution, additionnée d'alcool, laisse déposer le même sel sous forme d'une poudre blanche cristalline.

Rammelsberg a obtenu une poudre blanche, $2ZnO,IO^7,6HO$ (*Ann. de Pogg.*, CXXXIV, 513).

	Calculé.	Trouvé.
Zn	20,44	20,77
I	39,94	38,36

Par une méthode presque identique, en traitant le carbonate hydraté de zinc par un léger excès d'acide periodique, Langlois a préparé une poudre grenue qui était $4ZnO,IO^7,HO$ (*Ann. de chimie et de phys.* [3], XXXIV, 257).

	Calculé.	Langlois.
4ZnO	46,20	45,76
IO^7	51,23	51,70
HO	2,57	»
	100,00	»

2° Ce dernier sel $4ZnO,IO^7,HO$ peut se dissoudre dans un excès d'acide periodique. La solution obtenue, soumise à une évaporation lente, abandonne des feuillets cristallins, qui sont, d'après Langlois :

$$3ZnO,2IO^7,7HO.$$

3° Par double décomposition entre le sulfate de zinc et le periodate de soude, on obtient en petite quantité à froid, plus abondamment à chaud, un précipité pulvérulent, qui contient, d'après Rammelsberg, $5ZnO,2IO^7,14HO$. C'est peut-être un mélange.

	Calculé.	Trouvé.
Zn	23,40	24,24
I	36,58	36,60

4° La liqueur qui a fourni le sel précédent, filtrée et additionnée d'une quantité insuffisante d'ammoniaque, donne un précipité blanc abondant plus basique, qui est $9ZnO,2IO^7,12HO$. Rammelsberg a trouvé :

	Calculé.	Trouvé.
Zn	34,88	34,88
I	30,29	30,30

PERIODATE DOUBLE DE ZINC ET DE POTASSIUM.

$$KO,4ZnO,2IO^7,4HO.$$

Il s'obtient sous forme d'un précipité blanc, quand on ajoute du periodate de

potasse $2KO,IO^7,9HO$, à une solution de sulfate de zinc (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, CXXXIV).

	Calculé.	Trouvé.
K	6,38	6,07
4Zn	21,28	20,81
2I	41,57	42,40
19O	24,87	»
4HO	5,90	6,00
	100,00	»

BIBLIOGRAPHIE

SULFATES DE ZINC.

ANTHON. — Sulfate à 7/2 HO. *Journ. für prakt. Chem.*, X, 352.
H. BAUBIGNY. — Purification. *Comptes rendus*, 1883, XCVII, 906.
BECKER. — Conductibilité. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXIII, 1.
BONNET. — Purification. *Ann. der Chem. und Pharm.*, IX, 165.
BREITHAUPT. — Zincosite. *Berg und Hüttenman Zeit.* [2], VI, 100.
BROOKE. — Cristaux du vitriol blanc. *Ann. of Phil.*, XXII, 437.
DEFERRE. — Purification. *Journ. de pharm. et de chim.*, V, 70.
DULK. — Purification. *Berz. Jahresber.*, II, 74.
GAY-LUSSAC. — Propriétés. *Ann. de chim. et de phys.*, LXIII, 432.
GRAHAM. — Propriétés. *Edimb. Phil. J.*, XVII, 422.
J. GRAILICH et VON LANG. — Cristaux de vitriol. *Wien Akad. Ber.*, XXVII, 172, et XXVIII.
HAIDINGER. — Sulfate à 6 HO. *Ann. de Pogg.*, VI, 191.
VON HAUER. — Solubilité. *Jahresber.*, 1866, 59 ; Cristaux de vitriol blanc. *Ann. de Pogg.* CXXV, 635.
HORSFORD. — Conductiblité. *Ann. de Pogg.*, LXX, 238.
KANE. — Sulfate à 7/2 HO. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXXII, 367.
KNOBLAUCH et TYNDALL. — Diamagnétisme. *Ann. de Pogg.*, LXXXI, 482.
VON KOBELL. — Sulfate acide. *Journ. für prakt. Chem.*, XXVIII, 492.
KUHN. — Sulfates basiques. *Schw. Journ. für Chem.*, LX, 337.
LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Sulfates hétéromorphes. *Bull. Soc. chim.* [2], VIII, 3.
LEFORT et NICKLÈS. — Cristaux de vitriol blanc. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXIII, 95.
MARIGNAC. — Chaleur spécifique des solutions. *Arch. des Sc. de Genève*, 1876 ; Cristaux. *Rech. sur les formes cristallines*, 1855, 48.
MITSCHERLICH. — Cristaux. *Ann. de Pogg.*, VIII, 427.
PAALZOW. — Conductibilité. *Berl. Akad. Ber.*, 1868, 486 ; *Ann. de Pogg.*, CXXXIV, 618.
PALMERI. — Etat naturel. *Gaz. chim. Ital.*, 1871, 211.
PIERRE. — Propriétés. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVI, 241.
PLUCKER. — Diamagnétisme. *Ann. de Pogg.*, LXXII, 82.
POGGIALE. — Solubilité. *Ann. de chim. et de phys.* [3], VIII, 463.
RAMMELSBERG. — Cristaux à 7 HO. *Ann. de Pogg.*, XCI, 321.
REINDEL. — Sulfate basique. *Journ. für prakt. Chem.*, CVI, 371.
SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY. — Action de la chaleur. *Comptes rendus*, LI, 822.
SCHAUFFELE. — Cristaux à 7 HO. *Journ. de pharm. et de chim.* [3], XVII, 268, et XXI, 81.
H. SCHIFF. — Densités des solutions. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CX, 72 ; Solubilité dans l'alcool. *Jahresber.*, 1861, 87 ; Cristaux à 7 HO. *Ann. der Chemie und Pharm.*, CVII, 64.
SCHINDLER. — Purification. *Mag. der Pharm.*, XXVI, 74 ; Sulfates basiques. *Ibid.*, XXXI, 182.
SCHRŒDER. — Solubilité. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CIX, 45.
THOMSON. — Propriétés. *Ann. of philos.*, XXVI, 364.
TOBLER. — Solubilité. *Jahresber.*, 1855, 309.
TOPSOE. — Cristaux à 7 HO. *Ann. de Pogg.*, Ergeb., VI, 548.
WELTZIEN. — Cristaux à 7 HO. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCI, 293.
WELTZMANN. — Purification. *Berz. Jahresber.*, XXIX, 1.
WOHL. — Cristaux à 7 HO. *Ann. der Chem. und. Pharm.*, XCIV, 73.
ZOORN (VAN DER). — Propriétés. *Edimb. Philos. J.*, XVII, 408.

SULFATES AMMONIACAUX ET DOUBLES.

BETTE. — Sulfates doubles zinco-magnésiens. *Ann. der Chemie und Pharm.*, XIV, 278.
BUCHOLZ. — Sulfate double de potassium. *Neues Journ. der Pharm. Trom.*, IX, 2, 26 ; Sulfate double de sodium. *Arch. Pharm.* [2], CXXVII, 66, et *Jahresber.*, 1866, 222.
BUNSEN et KIRCHHEFF. — Sulfates doubles de cœsium et rubidium. *Ann. de Pogg.*, CXIII, 337.
GRAHAM. — Sulfate double de sodium. *Philos. Mag.*, XVIII, 417.

KANE. — Sulfates ammoniacaux. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXXII, 304.
KARSTEN. — Sulfate double de sodium. *Akad. Berl.*, 1841.
KOBELL (VON). — Sulfate double d'ammonium. *Journ. für praktische Chemie*, XXVIII, 492, et XXXI, 320.
MARIGNAC. — Sulfate double d'ammonium. *Ann. des mines* [5], XII, 1.
MILLER. — Sulfate double de sodium. *Philos. Mag.* [3], XXXI, 540.
G. MULLER. — Sulfates ammoniacaux. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLIX, 73, et CLI, 213.
MURMANN et ROTTER. — Sulfates doubles d'ammonium et de potassium. *Wien Akad. Ber.*, XXXIV.
I. PIERRE. — Sulfates doubles d'ammonium et de potassium. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVI, 244.
RAMMELSBERG. — Sulfate double de lithium. *Berl. Akad. Ber.*, 1848, 385.
H. ROSE. — Sulfate ammoniacal. *Ann. de Pogg.*, XX, 149.
SCHINDLER. — Sulfates ammoniacaux. *Repert. f. die Pharm.*, XXXI, 20; *Mag. Pharm.*, XXXVI, 57.
SÉNARMONT (DE). — Sulfate double d'ammonium. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIII, 391.
TOBLER. — Solubilités des sulfates doubles. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCV, 123.
WOHL. — Sels multiples magnésiens. *Ann. der Chemie und Pharm.*, XCIV, 57.

HYPOSULFATES, SULFITES, HYPOSULFITES DE ZINC, ETC.

BERTHIER. — Sulfite. *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 82.
FORDOS et GÉLIS. — Sulfite. Hyposulfite. *Ann. de chim. et de phys.* [3], VIII, 349; *Comptes rendus*, XVI, 1070.
FOURCROY ET VAUQUELIN. — Hyposulfite. *Syst. de Fourcroy*, V, 380.
HEEREN. — Hyposulfate. *Ann. de Pogg.*, VII, 183.
KŒNE. — Hyposulfite. *Ann. de Pogg.*, LXIII, 245, 432.
MARIGNAC. — Sulfite. *Ann. des mines* [5], XII, 1.
MITSCHERLICH. Hyposulfite. *Ann. de Pogg.*, VIII, 442.
MUSPRATT. — Sulfite. *Ann. der Chem. und Pharm.*, L, 255.
RAMMELSBERG. — Hyposulfate. *Ann. de Pogg.*, LVIII, 297; Sulfite. *Ibid.*, LXVII, 246; Hyposulfite. *Ibid.*, LVI, 305.
TOPSOE. — Hyposulfate. *Wien Akad. Ber.*, LXVI, 5.
VOGEL. — Sulfite. *Journ. für prakt. Chemie*, XXIX, 280.
WŒHLER. — Hyposulfite. *Berz. Jahresber.*, XV, 155.

SÉLÉNITES ET SÉLÉNIATES DE ZINC.

MITSCHERLICH. — Séléniate. *Ann. de Pogg.*, XI, 326, et XII, 146.
MUSPRATT. — Sélénite neutre. *Chem. Soc. Q. Journ.*, II, 52; *Ann. der Chem. und Pharm.* LXX, 274.
NILSON. — Sélénites. *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 357.
TOPSOE. — Séléniates et séléniates doubles. *Selens. Salt.*, *Copenh.*, 1870, 41.
WŒHLER. — Tétrasélénite. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXIII, 279.

SELS DE ZINC FORMÉS PAR LES ACIDES DU CHLORE, ETC.

CONNEL. — Iodate. *New Edimb. Philos. Journ.*, XI, 72.
GROUVELLE. — Hypochlorite. *Ann. de chim. et de phys.*, XVII, 37.
O. HENRY. — Chlorate. *Journ. de pharm. et de chim.*, XXV, 269.
RAMMELSBERG. — Bromates. *Ann. de Pogg.*, LII, 90; Iodates. *Ann. de Pogg.*, XLIV, 563 Periodates, *Ann. de Pogg.*, CXXXIV, 513.
SÉRULLAS. — Perchlorate. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLVI, 305.
VAUQUELIN. — Chlorate. *Ann. de chim. et de phys.* [1], XCV, 113.
WACHTER. — Chlorate. *Journal für prakt. Chemie*, XXXIII, 321.

AZOTATES DE ZINC.

Le zinc se dissout facilement dans l'acide azotique avec une vive effervescence ; il se dégage de l'azote, du protoxyde d'azote, du bioxyde d'azote, la composition du gaz variant avec la concentration de l'acide. La solution ainsi obtenue contient de l'azotate neutre de zinc, et peut donner des cristaux contenant :

$$ZnO,AzO^5,6\,HO.$$

On a décrit également l'hydrate :

$$2(ZnO,AzO^5),3\,HO.$$

L'azotate neutre de zinc donne aisément des azotates basiques, et on en a signalé un assez grand nombre, la plupart hydratés. Les voici en négligeant les quantités d'eau qui sont parfois variables :

$$8ZnO,AzO^5 + Aq.$$
$$6ZnO,AzO^5 + Aq.$$
$$9ZnO,2AzO^5 + Aq.$$
$$4ZnO,AzO^5 + Aq.$$
$$3ZnO,AzO^5.$$
$$7ZnO,4AzO^5 + Aq.$$
$$4ZnO,3AzO^5 + Aq.$$

AZOTATE NEUTRE DE ZINC HEXHYDRATÉ.

$$ZnO,AzO^5,6\,HO = 148,6$$
$$Zn\Theta,(Az\Theta^3)^2,6\,H^2\Theta = 297,2$$

L'azotate neutre de zinc cristallise des solutions très concentrées en prismes déliquescents, qui contiennent 6 équivalents d'eau.

Je citerai l'analyse faite par Pierre (*Ann. de chimie et de phys.* [3], XVI, 247).

		Calculé.	Pierre.
ZnO	= 40,6	27,28	27,09
AzO^5	= 54	36,36	»
$6\,HO$	= 54	36,36	36,17
$ZnAzO^6,6\,HO$	= 148,6	100,00	»

Propriétés physiques. — Ce sont des prismes quadrangulaires pyramidés, aplatis et striés, hyalins, d'une saveur très mordante.

Leur densité est 2,063 (Clarke).

Ils sont déliquescents dans l'air humide, très solubles dans l'eau, et aussi dans l'alcool.

La densité des solutions aqueuses a été déterminée par Oudemans (*Zeitschrift für anal. Chemie*, VII, 419) à la température de 14 degrés.

Poids de sel hydraté dans 100 parties de solution.	Densité.
—	—
5	1,0258
10	1,0536
15	1,0826
20	1,1131
25	1,1450
30	1,1782
35	1,2131
40	1,2496
45	1,2880
50	1,3292

Une autre série de déterminations analogues est due à B. Franz (*Journ. f. prakt. Chem.* [2], V, 274), qui rapporte à la teneur en azotate anhydre.

Poids d'azotate anhydre dans 100 parties de solution.	Densité.
—	—
5	1,0496
10	1,0968
15	1,1476
20	1,2024
25	1,2640
30	1,3268
35	1,3906
40	1,4572
45	1,5258
50	1,5984

La chaleur de dissolution dans l'eau a été trouvée, pour 1 équivalent de sel $ZnO,AzO^5,6HO = 148,8$, égale à :

$-\ 2^{Cal},9$ (Thomsen).

Marignac a déterminé la chaleur spécifique des solutions aqueuses (*Arch. des sc. de Genève*, 1876).

Voici le tableau des résultats obtenus, pour les températures comprises entre 20 et 52 degrés :

Concentration.	Chaleur spécifique.	Chaleur spécifique rapportée à l'équivalent.
—	—	—
ZnO,AzO^5 + 10 HO.....	0,5906	109,1
Id. + 15 HO.....	0,6410	147,2
Id. + 25 HO.....	0,7176	229,5
Id. + 50 HO.....	0,8234	448,5
Id. + 100 HO.....	0,8990	894,5
Id. + 200 HO.....	0,9461	1792,5

Les cristaux d'azotate de zinc fondent dans leur eau de cristallisation à 36°,4. Une ébullition se produit à 131 degrés. (Ordway.)

Propriétés chimiques. — Les cristaux s'effleurissent dans le vide sec en perdant 2 HO. (Vogel).

A 100 degrés ils perdent 3 HO (Graham, *Ann. der Chemie und Pharm.*, XXIX, 17).

Au-dessus de 100 degrés il se dégage, en même temps que de l'eau, des vapeurs nitreuses et de l'oxygène, et finalement il reste un résidu de nitrate très basique, qui est, d'après Grouvelle, $8\,ZnO,AzO^5,2\,HO$.

Il fuse sur les charbons ardents avec une flamme rougeâtre.

AZOTATE NEUTRE DE ZINC SESQUIHYDRATÉ.

$$2(ZnO,AzO^5),3HO.$$

Les cristaux d'azotate neutre à 6 HO, chauffés graduellement, fondent et dégagent de l'eau en même temps que de l'acide azotique. Si l'on cesse de chauffer dès l'apparition des vapeurs nitreuses, on obtient, par refroidissement du liquide transparent, une masse vitreuse qui demeure longtemps molle et capable d'être étirée en fils.

Cette masse se dissout aisément avec dégagement de chaleur dans l'acide azotique monohydraté.

La liqueur refroidie au bout de quelques heures dépose de beaux cristaux volumineux et brillants de l'hydrate $2\,(ZnO,AzO^5),3\,HO$.

Ils contiennent pour 100 :

Azotate de zinc anhydre........	87,58
Eau........................	12,42

Ces cristaux sont solubles dans l'acide nitrique monohydraté ; 100 parties d'acide en dissolvent :

A 13 degrés..........	28 parties.
A 55 —	55 —

Chauffés, ces cristaux fondent, perdent de l'eau en dégageant de l'acide azotique

et des vapeurs nitreuses (A. Ditte, *Ann. de chim. et de phys.* [5], XVIII, 325).

L'azotate de zinc ne donne donc pas de sels acides, mais en présence d'acide nitrique fournit un hydrate inférieur, comme les nitrates analogues de magnésium, de manganèse, et aussi les nitrates neutres de cuivre, d'aluminium, d'uranium, de fer au maximum.

A. Ditte pense (*loc. cit.*) qu'on obtiendrait le nitrate de zinc anhydre ZnO,AzO^5, en faisant dissoudre dans la solution nitrique du sel précédent, des vapeurs d'acide azotique anhydre.

AZOTATES BASIQUES DE ZINC.

On obtient des azotates basiques de zinc, soit en chauffant le sel neutre qui perd ainsi de l'acide nitrique, soit en faisant agir le zinc ou l'oxyde de zinc sur la dissolution du nitrate neutre.

I. *Sels basiques obtenus en chauffant le sel neutre.* — 1° Le nitrate neutre de zinc fond à 36 degrés dans son eau de cristallisation.

Maintenu à 100 degrés, il perd de l'eau et de l'acide nitrique, et il reste finalement une masse dont la composition est $9ZnO,2AzO^5 + Aq.$, et qui reprise par l'eau donne de l'oxyde de zinc hydraté et du nitrate neutre (Vogel et Reischauer, *Neues Jahrb. f. Pharm.*, XI, 137).

2° Si l'on cesse de chauffer aussitôt qu'apparaissent des vapeurs nitreuses, on obtient un liquide transparent, qui se prend par refroidissement en une masse résineuse. Celle-ci, mise au contact de l'eau, devient blanche et opaque; une partie se dissout, et le résidu, lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage demeure pure, contient le sel :

$$3ZnO,AzO^5.$$

Composition centésimale :

$3ZnO$	69,19
AzO^5	30,81
$3ZnO,AzO^5$	100,00

Ce nitrate basique conserve la même composition quand on le laisse digérer avec une solution concentrée d'azotate neutre.

Chauffé, il ne fond pas, mais se détruit en oxyde anhydre, oxygène, acide hypoazotique.

Il se dissout dans l'acide azotique, en redonnant le sel neutre (A. Ditte, *loc. cit.*).

3° Le sel neutre fondu bout à 131 degrés; si l'on continue à maintenir l'ébullition, le liquide demeure limpide jusqu'à ce que la perte de poids s'élève à

42 pour 100. Le résidu obtenu alors se prend par refroidissement en une masse vitreuse dont la composition est voisine de :

$$4\,ZnO,3\,AzO^5,3\,HO$$

(Ordway, *Sillim. Amer. Journ.* [2], XXVII, 14). Cette masse vitreuse, reprise par l'eau, donne un sel basique insoluble qui est, d'après Bertels (*Jahresber.*, 1874, 274) :

$$7\,ZnO,4\,AzO^5 + 14\,HO.$$

4° Le sel fondu, chauffé après ébullition jusqu'à ce que le liquide soit trouble, donne au refroidissement une masse qui, reprise par l'eau, laisse un sel basique jaunâtre :

$$8\,ZnO,AzO^5,2\,HO \text{ (Schindler).}$$

Si l'on continue à chauffer le sel fondu jusqu'à ce qu'il soit devenu à peu près solide, on obtient un résidu qui a la même composition :

$$8\,ZnO,AzO^5,2\,HO$$

(Grouvelle, *Ann. de chim. et de phys.* [2], XIX, 137). Cet azotate basique, mis à digérer avec une solution de nitrate neutre de zinc, gonfle, blanchit et se transforme en un sel moins basique, léger après dessiccation, qui contient :

$$4\,ZnO,AzO^5,2\,HO.$$

Composition centésimale :

	Calculé.	Schindler.
$4\,ZnO$	69,23	68,90
AzO^5	23,08	23,41
$2\,HO$	7,69	7,69
	100,00	100,00

II. *Sels basiques obtenus par la solution du sel neutre.* — La solution d'azotate neutre de zinc dissout des quantités notables d'oxyde de zinc.

1° En ajoutant à la solution du sel neutre une quantité d'ammoniaque insuffisante pour le précipiter complètement, Grouvelle a préparé un nitrate basique ayant comme composition :

$$8\,ZnO,AzO^5,4\,HO.$$

Mais, d'après Schindler, ce précipité retient toujours un peu d'ammoniaque. D'après Gerhardt, ce serait :

$$AzH^3,4\,ZnO,AzO^5,HO.$$

2° En faisant agir le zinc sur la dissolution d'azotate neutre, Bertels a obtenu (*loc. cit.*) le sel basique :

$$6ZnO,AzO^5,4HO.$$

3° Gerhardt indique un nitrate basique, qu'il a obtenu sous forme d'aiguilles prismatiques :

$$4ZnO,AzO^5,3HO.$$

Il n'indique pas les conditions de sa préparation (*Journ. de pharm. et de chim.* [3], XII, 61).

AZOTATE DOUBLE DE ZINC ET DE LANTHANE.

$$3(ZnO,AzO^5) + La^2O^3,3AzO^5 + 24HO.$$

La dissolution du mélange des deux oxydes, dans l'acide nitrique, abandonne par évaporation des cristaux brillants, blancs, hygrométriques. Ils sont rhomboédriques et isomorphes des sels analogues de magnésium et de manganèse :

$$p : p = 109°,36'$$

(Damour et Deville, *Comptes rendus*, 1858, 111). Ils sont fortement biréfringents.

AZOTATE DOUBLE DE CÉRIUM ET DE ZINC.

$$Ce^2O^3,3AzO^5,3(ZnO,AzO^5),24HO.$$

Le mélange des solutions chaudes des deux sels abandonne ce corps en grandes tables incolores, qui sont isomorphes du sel analogue de magnésium (Lange, *Journal für prakt. Chemie*, LXXXII, 129).

	Calculé.	Trouvé.
Ce^2O^3	19,67	20,26
$3ZnO$	14,75	15,22
$6AzO^5$	39,35	38,62
$24HO$	26,23	»
	100,00	»

Ces cristaux sont formés par un rhomboèdre p, modifié par deux rhomboèdres inverses, aigu et obtus, $a^{1/2}$, e^1. Ils présentent en outre la base a^1, dont la

prédominance donne habituellement aux cristaux l'aspect tabulaire (Rammelsberg):

$$p : p \ldots\ldots = 82°\ 0'$$
$$a^{1/2} : a^{1/2} \ldots\ldots = 109°\ 46'$$
$$e^1 : e^1 \ldots\ldots = 67°\ 2'$$

Ils donnent facilement des solutions sursaturées. Ces cristaux sont isomorphes du sel double de lanthane et de zinc, précédemment décrit, qui offre comme rhomboèdre principal le rhomboèdre inverse obtus de 109°36′. Ils sont fortement biréfringents.

Holzmann a décrit (*Journ. f. prakt. Chem.*, LXXV, 321) un azotate double formé par l'oxyde cérique CeO^2.

Ce seraient des cristaux rouges :

$$CeO^2, 2AzO^5 + ZnO, AzO^5 + 9HO.$$

Mais Rammelsberg et Zschiesche ont montré que ce sel n'est autre chose que l'azotate double céreux, dont les cristaux contiennent de l'azotate cérique interposé, qui les colore en orangé. Une nouvelle cristallisation reproduit le sel double céreux incolore, avec tous ses caractères.

AZOTITE NEUTRE DE ZINC.

$$ZnO, AzO^3, 3HO = 105{,}6$$
$$Zn(AzO^2)^2, 3HO = 211{,}2$$

Il se forme de l'azotite de zinc pendant l'attaque du zinc par l'acide nitrique; on en obtient des quantités notables en laissant séjourner quelque temps du zinc au contact d'une solution ammoniacale d'azotate de zinc. Il se dépose alors des cristaux d'oxyde de zinc hydraté avec un faible dégagement d'azote, et l'azotite se dissout (Vogel et Reischauer).

Pour préparer le sel, on mélange les solutions de sulfate de zinc et d'azotite de baryte; on filtre et on évapore dans le vide (Lang, *Jahresberichte*, 1862, 99).

La masse cristalline obtenue est très déliquescente. Elle renferme le sel :

$$ZnO, AzO^3, 3HO.$$

ZnO trouvé pour 100 : 37,64; calculé : 38,39.

Sa solution incolore n'est pas précipitée par l'alcool. Chauffée, elle dégage de l'azote et laisse déposer un azotite basique.

AZOTITE BASIQUE DE ZINC.

$$2ZnO,AzO^3 = 119,2.$$

La solution d'azotite neutre de zinc, évaporée et additionnée d'eau, dépose des lamelles blanches qui ont cette composition (Hampe, *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXXV, 334).

ZnO trouvé pour 100 : 67,98 ; calculé : 68,07.

AZOTITE DOUBLE DE ZINC ET DE POTASSIUM.

$$KO,AzO^3 + ZnO,AzO^3 + HO.$$

Le mélange des solutions abandonne ce sel en prismes courts, jaunes, déliquescents, facilement décomposables (J. Lang).

	Calculé.	Trouvé.
KO	27,25	27,02
ZnO	23,48	22,85
$2AzO^3$	44,06	44,80
HO	5,21	5,34
$KZn(AzO^4)^2,HO$	100,00	100,01

PHOSPHATES DE ZINC.

L'acide phosphorique normal $PhO^5,3HO$ donne, avec l'oxyde de zinc, des phosphates neutres, acide et diacides.

Le phosphate neutre $3ZnO,PhO^5$ a été obtenu à divers degrés d'hydratation ; la hopéïte, phosphate naturel de zinc, se rattache à ce corps.

On a décrit :

$$2ZnO,HO,PhO^5,2HO,$$
$$ZnO,2HO,PhO^5,2HO.$$

Il y a plusieurs phosphates doubles de zinc et d'ammonium ; il existe aussi un phosphate double de zinc et sodium. Nous allons décrire successivement ces divers sels.

PHOSPHATE NEUTRE DE ZINC.

$$3ZnO,PhO^5 + Aq.,$$
$$Zn^3(PhO^4)^2 + Aq.$$

État naturel. — La *hopéite* est un minéral très rare, trouvé dans les mines de zinc, voisines d'Aix-la-Chapelle, qui paraît constitué par un phosphate de zinc hydraté, contenant aussi du cadmium et qui serait représenté par la formule :

$$3(Zn,Cd)O,PhO^5,5HO.$$

Ce sont des masses réniformes ou compactes, grisâtres, contenant parfois des cristaux orthorhombiques :

$m : m$............ = 101°
$p : e^1$............ = 138° 50′

Clivage g^1 très net.
Les faces g^1 ont un éclat nacré.
Densité : 2,8. Dureté : 2,5 à 3. Poussière blanche.

Phosphate, $3ZnO,PhO^5,4HO$. — 1° Quand on ajoute du phosphate dibasique de potasse ou de soude à la solution saturée de sulfate de zinc, on obtient à chaud un précipité cristallin pulvérulent, et la liqueur devient acide (1).

Ce précipité contient :

$$3ZnO,PhO^5,4HO.$$

Si l'on opère à froid, il se produit d'abord une gelée transparente qui se transforme bientôt en une poudre cristalline (Mitscherlich, Heintz).

2° Si l'on fait bouillir une dissolution d'acide phosphorique qui a séjourné sur du carbonate de zinc, on obtient des paillettes nacrées brillantes du même sel :

$$3ZnO,PhO^5,4HO$$

(Debray, *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXI, 419).

		Calculé (2).	Debray.	Heintz.
$3ZnO$..........	= 121,8	53,17	53,2	52,06
PhO^5..........	= 71	31,07	31,7	32,55
$4HO$..........	= 36	15,76	15,1	16,09
$Zn^3PhO^8,4HO$....	= 228,8	100,00	100,0	100,00

(1) D'après Graham, si l'on emploie un excès de sulfate de zinc, soit 3 parties de sulfate hydraté pour 4 de phosphate de soude cristallisé, on obtient le sel $2ZnO,HO,PhO^5,2HO$. Ce résultat est nié par Heintz.

(2) Schindler lui attribuait seulement 2 HO (*Mag. Pharm.*, XXVI, 62).

Ce sont des lamelles rhomboïdales microscopiques, très brillantes, qui sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'ammoniaque, dans les acides et aussi dans le carbonate, le sulfhydrate, le nitrate d'ammoniaque.

Ce sel est infusible dans le creuset de platine, mais il fond au chalumeau en une perle incolore, blanche à chaud.

Phosphate $3ZnO,PhO^5,5HO$. — Si l'on emploie un excès de phosphate disodique pour précipiter le sulfate de zinc, le précipité cristallin que l'on obtient renferme, d'après Skey, 5 HO ; il serait identique à la hopéïte naturelle (*Chem. News*, XXII, 61).

Phosphate $3ZnO,PhO^5,6HO$. — En précipitant par l'alcool la dissolution de phosphate acide de zinc, Reynoso a obtenu ce sel sous forme d'une poudre amorphe.

Phosphate monohydraté $3ZnO,PhO^5,HO$. — On le prépare en chauffant à 250 degrés, en tubes scellés, la solution de phosphate acide (Debray, *loc. cit.*).

Eau pour 100	Calculée.......	4,4
	Trouvée.......	5,0

PHOSPHATE DIBASIQUE DE ZINC.

$$2ZnO,HO,PhO^5 + 2HO$$
$$ZnHPhO^4 + H^2O$$

Quand on précipite un excès de sulfate de zinc par le phosphate disodique, on obtient, d'après Graham, un sel qui renferme :

$$Zn^2HO^3,PhO^5,2HO$$

Ce sont des lamelles brillantes cristallines.

D'après Heintz, on n'a dans ces conditions que le sel déjà décrit :

$$3ZnO,PhO^5,4HO.$$

La solution acide froide, qui contient $2ZnO,HO,PhO^5$, se dédouble en effet, quand on la chauffe, en acide phosphorique et phosphate trizincique.

PHOSPHATE DIACIDE DE ZINC.

$$ZnO,2HO,PhO^5 + 2HO = 147,6$$
$$H^4ZnPh^2O^8 + 2H^2O = 295,2$$

On dissout à une douce chaleur de l'oxyde de zinc dans une solution moyennement concentrée d'acide phosphorique vitreux pur. Pour 100 parties d'acide

pur solide, on dissout 10 d'oxyde de zinc anhydre. La liqueur, filtrée et évaporée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, abandonne au bout de douze heures de beaux cristaux limpides, qui atteignent, en quelques jours, une longueur de 1 centimètre. L'eau mère a une densité de 1,51 à 16 degrés (W. Demel, *Ber. Deutsche Chem. Gesell.*, 1879, 1171).

Ces cristaux contiennent $ZnO,2HO,PhO^5+2HO$.

		Calculé.	Trouvé.
ZnO	= 40,6	27,45	27,29
PhO^5	= 71	48,13	48,46
4 HO	= 36	24,42	24,83
$ZnO,2HO,PhO^5,2HO$	= 147,6	100,00	100,58

Propriétés. — Ce sont des cristaux inaltérables à l'air qui appartiennent au système triclinique :

$$a : b : c = 0,6234 : 1 : 0,71 \quad \text{(fig. 19).}$$

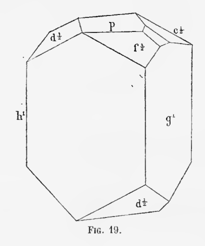


Fig. 19.

Faces observées :

$$p,\ g^1,\ h^1,\ f^{1/2},\ d^{1/2},\ c^{1/2},\ b^{1/2},\ a^1.$$

Prisme formé par h^1, g^1.

Angles observés :

$h^1 : g^1$	=	69° 42′
$g^1 : p$	=	86° 18′
$h^1 : p$	=	107° 44′

Ces cristaux se détruisent au contact de l'eau, mais non au contact de l'alcoo ou de l'éther.

Ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique étendu.

Chauffés à 100 degrés, ils fondent légèrement aux angles en perdant 1,2 à 1,9 d'eau pour 100.

Si l'on ajoute 2 ou 3 fois leur volume d'eau, ils donnent une poudre blanche cristalline, qui, séchée sur l'acide sulfurique, a pour formule :

$$5\,ZnO,4\,PhO^5,5\,HO.$$

Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. L'eau chaude la décompose en reproduisant du phosphate diacide de zinc.

PHOSPHATES DOUBLES DE ZINC ET D'AMMONIUM.

On a décrit plusieurs phosphates doubles de zinc et d'ammonium; le phosphate neutre double :

$$Zn^2(AzH^4)O^3,PhO^5,$$

a été préparé anhydre et hydraté.

On a aussi un phosphate double acide :

$$Zn^2HO^3,PhO^5 + (AzH^4)H^2O^3,PhO^5 + 2\,HO.$$

Enfin le phosphate double neutre donne, en se combinant avec l'ammoniaque, les sels :

$$AzH^3,2\,(AzH^4Zn^2O^3,PhO^5),14\,HO,$$
$$AzH^3,3\,(AzH^4Zn^2O^3,PhO^5),HO.$$

PHOSPHATE DOUBLE NEUTRE DE ZINC ET AMMONIUM.

$$Zn^2(AzH^4)O^3,PhO^5 = 178,2$$
$$Zn(AzH^4)PhO^4 = 178,2$$

Sel anhydre. — On l'obtient en chauffant, au-dessus de 80 degrés, le mélange d'une solution de sulfate de zinc avec un excès de phosphate d'ammoniaque, et laissant digérer le précipité à cette température au contact de la solution (Debray, *Comptes rendus*, LIX, 40).

Sel hydraté, $Zn^2(AzH^4)O^3,PhO^5,2\,HO = 196,2$. — En précipitant à froid le sulfate de zinc par un excès de phosphate d'ammoniaque, additionné d'ammoniaque, on obtient un précipité, qui devient peu à peu cristallin. Ce sel, lavé et séché dans du papier, contient 2 HO (Bette, *Ann. der Chem. und Pharm.*, XV, 129).

Heintz opère en ajoutant au mélange des deux sels assez d'ammoniaque pour

redissoudre le précipité : par évaporation spontanée de l'ammoniaque, le sel double se dépose.

			Calculé.	Heintz.
AzH^3	=	17	8,67	8,74
$2ZnO$	=	81,2	41,33	41,65
PhO^5	=	71	36,22	35,39
$3HO$	=	27	13,78	13,24
		196,2	100,00	99,02

Ce sont des tables rectangulaires, incolores, microscopiques, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides étendus et dans les solutions alcalines.

Ils sont analogues aux phosphates doubles de fer et de manganèse, produits d'une manière analogue.

PHOSPHATE DOUBLE ACIDE DE ZINC ET D'AMMONIUM.

$$Zn^2HO^3,PhO^5 + (AzH^4)H^2O^3,PhO^5 + 2HO.$$

Le mélange d'une solution zincique acide (chlorure ou sulfate) et de phosphate d'ammoniaque, ne donne plus de précipité ; mais la liqueur évaporée spontanément abandonne de beaux cristaux, insolubles dans l'eau, du sel :

$$Zn^2HO^3,PhO^5 + (AzH^4)H^2O^3,PhO^5 + 2HO.$$

Le chlorure convient le mieux pour obtenir ce sel (Debray).

PHOSPHATES DOUBLES BASIQUES DE ZINC ET D'AMMONIUM.

En mélangeant la solution ammoniacale de sulfate de zinc avec une solution concentrée très ammoniacale d'acide phosphorique, on obtient, au bout de quelques jours, un dépôt formé d'écailles microscopiques, dont la formule brute est :

$$4AzH^3,6ZnO,3PhO^5,4HO,$$

et que l'on peut considérer comme un sel basique double :

$$(4AzH^4,5Zn)O^9,3PhO^5,ZnO,$$

ou bien comme :

$$AzH^3,3[Zn^2(AzH^4)O^3,PhO^5],HO$$

(Schweikert, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLV, 57).

	Calculé.	Schweikert.
$4AzH^4O$	18,57	18,38
$6ZnO$	43,39	43,58
$3PhO^5$	38,04	38,33
	100,00	100,29

En opérant de la même manière, pendant les grands froids de l'hiver, il se dépose un sel plus ammoniacal, en petits feuillets bien cristallisés, qui sont en formule brute :

$$3AzH^3, 4ZnO, 2PhO^5, 16HO$$

(Rother, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLIII, 356).

Ce corps, abandonné au contact de l'eau mère, se transforme dans le précédent.

	Calculé.	Rother.
$3AzH^3$	10,22	9,40
$4ZnO$	32,46	32,07
$2PhO^5$	28,46	27,92
$16HO$	28,86	29,71
	100,00	99,10

PHOSPHATE DOUBLE DE ZINC ET DE SODIUM.

$$NaZn^2O^3, PhO^5 = 183,2$$
$$NaZnPhO^4 = 183,2$$

On fond ensemble 1 équivalent de phosphate de soude Na^2HO^3, PhO^5 et 2 équivalents de sulfate de zinc; on pulvérise la masse, et on reprend par de l'eau froide, qui laisse une poudre blanche, peu soluble dans l'eau et dans l'acide acétique, très soluble dans les acides minéraux étendus (Scheffer, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLV, 53).

		Calculé.	Scheffer.
NaO	= 31	16,94	16,66
$2ZnO$	= 81,2	44,36	45,20
PhO^5	= 71	38,80	39,10
$NaZn^2PhO^8$	= 183,2	100,00	100,96

PYROPHOSPHATE DE ZINC.

$(2ZnOPhO^5)^2,3HO$
$(Ph^2O^7Zn^2)^2,3H^2O$

Préparation. — 1° On le prépare à l'état amorphe en précipitant un sel e zinc par le pyrophosphate de soude (Stromeyer). On a ainsi une masse blanche volumineuse, qui en séchant se racornit comme l'alumine.

2° On prépare le sel cristallisé, en dissolvant le sel amorphe dans une solution aqueuse froide d'acide sulfureux : la liqueur, portée à l'ébullition, abandonne une poudre blanche cristalline (Schwarzemberg, *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXV, 151).

Composition. — Le sel cristallisé contient, d'après Schwarzemberg, 3/2 HO.

Soit pour 100..........	8,44
Calculé..............	8,16

Sa formule est donc :

$$2(2ZnO,PhO^5),3HO.$$

Il perd toute l'eau au rouge, ainsi que le sel amorphe, et devient alors :

$$2ZnO,PhO^5.$$

			Calculé.	Schwarzemberg.
$2ZnO$	=	81,2	53,29	54,17
PhO^5	=	71	46,71	»
Zn^2PhO^7	=	152,2	100,00	»

Propriétés. — Le pyrophosphate est une poudre blanche formée par des prismes microscopiques (C.-N. Pahl).

Il est insoluble dans l'eau; il se dissout facilement dans les acides, dans la potasse et dans l'ammoniaque.

L'alcool le précipite à l'état sirupeux de sa solution ammoniacale.

Il se dissout dans un excès de pyrophosphate de soude, avec lequel il fournit plusieurs sels doubles (Pahl).

Chauffé avec de l'eau en tube scellé, de 280 à 300 degrés, pendant cinq à six heures, il se transforme en phosphate acide de zinc qui demeure dissous, et en phosphate tribasique $3ZnO,PhO^5,HO$, qui se sépare sous forme cristalline.

Au rouge, dans un courant d'hydrogène, il se détruit en produisant un peu d'hydrogène phosphoré et laissant une masse saline blanche.

PYROPHOSPHATE DE ZINC AMMONIACAL.

$2\,AzH^3,3\,(2\,ZnO,PhO^5),9\,HO.$

On ajoute à du chlorure de zinc assez de chlorhydrate d'ammoniaque pour que l'ammoniaque ne donne pas de précipité, puis on y verse une solution ammoniacale de pyrophosphate de soude. Le précipité, lavé avec soin et séché sur du papier, contient, pour 1 équivalent de pyrophosphate de zinc, $2/3\,AzH^3$ et $3\,HO$ (Bette, *Ann. der Chem. und Pharm.*, XV, 129).

	Calculé.	Trouvé.
$2\,AzH^3$	5,95	5,78
$6\,ZnO$	42,55	42,13
$3\,PhO^5$	37,30	37,31
$9\,HO$	14,20	14,78
»	100,00	100,00

PYROPHOSPHATES DOUBLES DE ZINC ET DE SODIUM.

C.-N. Pahl a obtenu et décrit plusieurs pyrophosphates cristallisés de zinc et de sodium, obtenus à partir de la solution de pyrophosphate de zinc dans le pyrophosphate sodique, avec des conditions physiques distinctes (*Bull. Soc. chim.*, XIX, 115).

Ce sont :

(α) $NaZnO^2,PhO^5 + Aq.$ (variable),
(β) $Na^3ZnO^4,2\,PhO^5,12\,HO,$
(γ) $Na^2Zn^8O^{10},5\,PhO^5,24\,HO,$
(δ) $Na^8Zn^{10}O^{18},9\,PhO^5,20\,HO.$

1° La solution évaporée à la température ordinaire, jusqu'à consistance sirupeuse, abandonne de longues aiguilles qui contiennent le sel β, que l'on peut écrire :

$$NaZnO^2,PhO^5 + Na^2O^2,PhO^5 + 12\,HO.$$

La solution de pyrophosphate double, évaporée de 30 à 40 degrés, abandonne le sel :

	$NaZnO^2,PhO^5,8\,HO,$
De 40 à 60 degrés....	$NaZnO^2,PhO^5,3\,HO,$
De 60 à 70 degrés....	$NaZnO^2,PhO^5,7/2\,HO.$

De 70 à 80 degrés, il se forme des sphénoïdes microscopiques qui contiennent le sel δ, qui est :

$$8(NaZnO^2,PhO^5),(Zn^2O^2,PhO^5),20\,HO.$$

2° En ajoutant de l'eau à la solution concentrée froide qui abandonne γ, on obtient le sel :

$$NaZnO^2,PhO^5,5/2\,HO.$$

3° La solution de pyrophosphate de zinc dans le pyrophosphate de soude, préparée à 70 degrés, abandonne par refroidissement le sel γ, en prismes microscopiques peu solubles :

$$2(NaZnO^2,PhO^5),3(Zn^2O^2,PhO^5),24\,HO.$$

Sel anhydre. — L'oxyde de zinc se dissout dans le sel de phosphore $(AzH^4)NaHO^3,PhO^5 + Aq.$, en un verre limpide.

D'après Wallroth, il se forme ainsi du pyrophosphate double de zinc et sodium :

$$NaZnO^2,PhO^5.$$

MÉTAPHOSPHATE DE ZINC.

$$ZnO,PhO^5 = 111,6$$
$$Zn(PhO^3)^2 = 223,2$$

Sel anhydre. — On chauffe de l'oxyde ou du carbonate de zinc, en présence d'un excès d'acide phosphorique, et on élève la température jusqu'à 350 degrés : le métaphosphate de zinc se sépare sous forme d'une poudre blanche cristalline. En chauffant jusqu'au rouge, elle se redissout et on peut l'obtenir ensuite en cristaux informes par refroidissement de la masse.

Ce sel, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, ne se dissout que dans l'acide sulfurique bouillant.

Mis à digérer avec du carbonate de soude, il se transforme partiellement en métaphosphate de soude (Fleitmann, *Ann. de Pogg.*, LXXVIII, 350).

		Calculé.	Trouvé.
ZnO	= 40,6	36,32	36,53
PhO^5	= 71	63,68	»
ZnO,PhO^5	= 111,6	100,00	»

Sel hydraté, $ZnO,PhO^5,4HO$. — En ajoutant dans un excès de chlorure de

zinc du métaphosphate d'ammoniaque, on obtient de petits cristaux transparents, incolores, qui contiennent 4 HO.

Ils deviennent anhydres au rouge. Ils sont insolubles dans l'eau, et ne fondent pas au rouge vif.

Eau pour 100.	Calculée.......	24,40
	Trouvée.......	24,91 (Fleitmann).

MÉTAPHOSPHATE DE ZINC AMMONIACAL.

On verse dans du sulfate de zinc, d'abord un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, ensuite une solution ammoniacale de métaphosphate sodique vitreux : on obtient un précipité blanc, qui se ramasse en une sorte de coagulum, qui, séché, devient pulvérulent (Bette). C'est peut-être un mélange de métaphosphate et de phosphate.

TRIMÉTAPHOSPHATE DE ZINC ET SODIUM.

$2\,ZnO,NaO,3\,PhO^5$.

Ce sel a été signalé par Fleitmann et Henneberg (*Ann. der Chem. und Pharm.*, LXV, 304).

PYROPHOSPHAMATE DE ZINC.

$Ph^2AzH^2Zn^3O^{12}$,
$[Ph^2O^6(AzH^2)]^2Zn^3$.

C'est une poudre grenue, blanche, obtenue par double décomposition (Gladstone et Holmes, *Journ. of Chem. Soc.*, IV et VI).

PHOSPHITE NEUTRE DE ZINC.

$$2\,ZnO,PhO^4H = 145,2$$
$$ZnHPhO^3 = 145,2$$

Phosphite anhydre. — On soumet à l'évaporation spontanée la liqueur obtenue en dissolvant le phosphite neutre hydraté dans une solution d'acide phosphoreux. Il se dépose tout d'abord du phosphite de zinc anhydre, puis des phosphites acides (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, CXXXII, 481).

			Calculé.	Trouvé.
2Zn	=	65,2	44,83	45,47
H	=	1	0,69	»
Ph	=	31	21,38	21,53
6O	=	48	33,10	»
Zn^2PhHO^6	=	145,2	100,00	»

Phosphite hydraté, $2ZnO,PhO^4H + 5HO = 190,2$. — 1° On l'obtient sous forme d'une poudre cristalline en ajoutant du phosphite d'ammoniaque à du sulfate de zinc. Une nouvelle quantité se dépose quand on chauffe la liqueur (Rose).

2° Rammelsberg le prépare en saturant presque complètement avec de l'oxyde de zinc, la solution aqueuse de trichlorure de phosphore : le sel précipite à froid, plus abondamment à chaud.

Il opère aussi en mêlant la solution aqueuse de $PhCl^3$ avec de l'acétate de zinc, puis neutralisant partiellement avec de la soude.

C'est un précipité cristallin, qui contient 5HO de cristallisation.

Chauffé à 120 degrés, il perd 3HO ; les deux derniers équivalents d'eau ne sont chassés que de 250 à 280 degrés ; il reste alors :

$$2\,ZnO,PhO^4H.$$

Au rouge, le sel dégage un peu d'hydrogène, contenant une faible trace d'hydrogène phosphoré, et il reste un mélange blanc de phosphure Zn^2Ph et de pyrophosphate de zinc.

				Calculé.	Rammelsberg.
	2Zn	=	65,2	34,21	35,71
	H	=	1	0,53	»
	Ph	=	31	16,31	16,43
	6O	=	48	25,25	»
5HO	3HO	=	27	14,24	12,25
	2HO	=	18	9,46	9,5
$Zn^2PhHO^6,5HO$		=	190,2	100,00	»

PHOSPHITES ACIDES DE ZINC.

Le phosphite neutre hydraté de zinc se dissout dans l'acide phosphoreux. La liqueur obtenue, évaporée spontanément, abandonne d'abord du phosphite anhydre, puis un mélange de trois sortes de cristaux mamelonnés, qui sont des phosphites acides de zinc (Rammelsberg, *loc. cit.*).

Ces trois sels, séchés sur l'acide sulfurique, fondent sans décomposition vers 200 degrés, se déshydratent partiellement de 200 à 250 degrés, et commencent à se détruire vers 300 degrés, en dégageant du phosphure d'hydrogène.

Les sels cristallisés secs sont :

$$Zn^4H^3Ph^3O^{16} + 4\,HO,$$
$$Zn^6H^5Ph^5O^{26} + 6\,HO,$$
$$Zn^4H^9Ph^5O^{28} + 2\,HO.$$

Les sels déshydratés peuvent donc être considérés comme :

$$4ZnO,3\,PhHO^4,$$
$$6\,ZnO,5\,PhHO^4,$$
$$4\,ZnHO^2,5\,PhHO^4,$$

phosphites acides de zinc ; Rammelsberg a émis sur la constitution de ces sels des idées originales, dans le détail desquelles nous ne pouvons entrer ici.

HYPOPHOSPHITE DE ZINC.

$$ZnO,PhO^3H^2 + Aq.$$
$$Zn(PhO^2H^2)^2 + Aq.$$

Le zinc se dissout dans la solution aqueuse et chaude d'acide hypophosphoreux : la liqueur obtenue, évaporée à chaud, abandonne des cristaux rhomboédriques, inaltérables à l'air, qui renferment :

$$ZnO,PhO^3H^2 + HO.$$

ZnO calculé pour 100......	38,03
Trouvé..............	37,86

(Würtz, *Ann. de chimie et de phys.* [3], XVI, 195).

La solution concentrée, abandonnée à l'évaporation spontanée, donne des octaèdres réguliers, qui s'effleurissent à l'air (Würtz, Rose). Ils contiennent :

$$ZnO,PhO^3H^2 + 6\,HO.$$

			Calculé.	Würtz.
ZnO..............	=	40,6	26,73	27,01
PhO..............	=	39	25,75	»
2 HO..............	=	18	11,88	11,74
6 HO..............	=	54	35,64	34,70
$ZnH^2PhO^4,6\,HO$....	=	151,6	100,00	»

Ces cristaux, ainsi que les précédents, deviennent anhydres à 100 degrés ; on a alors ZnO,PhO^3H^2. Au rouge, ils se détruisent en donnant de l'hydrogène phosphoré et un résidu soluble dans les acides.

ARSÉNIATES DE ZINC.

L'acide arsénique donne avec l'oxyde de zinc, plusieurs arséniates, savoir :
1° Des arséniates normaux, comprenant les sels neutres :

$$3\,ZnO,AsO^5 + Aq.,$$

et des sels acides tels que :

$$2ZnO,HO,AsO^5 + Aq.$$

2° Des arséniates anormaux, tels que le sel acide :

$$5\,ZnO,2\,AsO^5,$$

et le sel basique :

$$4\,ZnO,AsO^5,HO.$$

Il faut signaler en outre un arséniate neutre ammoniacal

$$AzH^3,3ZnO,AsO^5 + 3HO.$$

ARSÉNIATE NEUTRE DE ZINC

$$3\,ZnO,AsO^5 = 236,8$$
$$Zn^3(AsO^4)^2 = 473,6$$

État naturel. — On trouve dans la nature, sous le nom de köttigite, un arséniate neutre de zinc hydraté :

$$3\,ZnO,AsO^5,8\,HO,$$

où le zinc se trouve associé à du nickel et à du cobalt. Ce minéral, trouvé dans une mine de cobalt de Schneeberg (Saxe), se présente en masses compactes, ou en enduits cristallins plus ou moins colorés en rouge. Sa forme se rattache à un prisme clinorhombique :

$$m : m = 111^\circ\,16',$$

isomorphe de l'érythrine (arséniate de cobalt). Densité : 3,1. Dureté : 2,5 à 3.

Préparation et propriétés. — On précipite le sulfate de zinc par une solution d'arséniate neutre de soude $3NaO,AsO^5$. Il se forme un précipité gélatineux, qui séché à 100 degrés a pour formule :

$$3ZnO,AsO^5,3HO.$$

Chauffé au rouge, il perd toute son eau, et devient :

$$3ZnO,AsO^5$$

(Salkowski, *Journ. für prakt. Chem.*, CIV, 162).

		Calculé.	Trouvé.
$3ZnO$............	= 121,8	51,37	53,68
AsO^5............	= 115	48,63	45,00
$3ZnO,AsO^5$.......	= 236,8	100,00	99,68

ARSÉNIATE NORMAL ACIDE DE ZINC.

$$2ZnO,HO,AsO^5 + 2HO = 223,2$$
$$ZnHAsO^4 + H^2O = 223,2$$

Préparation. — 1° En précipitant le sulfate de zinc par l'arséniate d'ammoniaque, on a un précipité gélatineux, qui, maintenu à 100 degrés au contact de la liqueur, se transforme en huit à quinze jours en un arséniate très bien cristallisé :

$$2ZnO,HO,AsO^5 + 2HO,$$

qui correspond au sel de manganèse obtenu dans les mêmes circonstances (H. Debray, *Bull. de la Soc. chim.* [2], II, 14).

2° W. Demel l'a obtenu en évaporant la dissolution dans l'eau de 100 grammes d'acide arsénique sec, et de 6 grammes d'oxyde de zinc. La liqueur, évaporée à consistance sirupeuse, se recouvre de croûtes cristallines de ce sel ; il se dépose également de petites aiguilles blanches de même composition (*Deutsche Chem. Gesell.*, 1879, 1279).

L'addition d'alcool à l'eau mère, précipite une nouvelle quantité du même sel.

On lave à l'éther, et on sèche sur l'acide sulfurique.

		Calculé.	Demel.
$2ZnO$............	= 81,2	36,32	36,41
AsO^5............	= 115	51,57	50,87
$3HO$............	= 27	12,11	12,61
$HZn^2AsO^8,2HO$....	= 223,2	100,00	99,89

Propriétés. — Ces cristaux, inaltérables à l'air sec, se détruisent au contact de l'eau chaude ou de l'eau froide, qui leur enlève de l'acide arsénique. Il suffit pour cela de 3 ou 4 volumes d'eau, et il reste le sel :

$$5ZnO,2AsO^3,5HO.$$

La solution chlorhydrique de ce sel, traitée par un excès d'alcali, donne un précipité blanc d'arsénite neutre à 3HO.

ARSÉNIATE NORMAL DEMI-ACIDE DE ZINC.

$$5ZnO,HO,2AsO^5 + Aq.$$

1° On l'obtient en précipitant le sulfate de zinc par une solution d'arséniate disodique, $2NaO,HO,AsO^5$. On obtient un précipité amorphe qui contient $5ZnO,HO,2AsO^5 + 3HO$ (Salkowski).

Il perd au rouge 7,28 d'eau pour 100.

Calculé pour 4 équivalents : 7,68.

C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide arsénique et dans l'acide azotique.

L'hydrogène le détruit au rouge, en oxyde de zinc, arsenic et vapeur d'eau (Soubeiran).

2° C'est sans doute le même sel, qui a été obtenu par Demel (*loc. cit.*) en décomposant par l'eau l'arséniate acide de zinc $2ZnO,HO,AsO^5 + 2HO$. Il lui assigne la formule :

$$5ZnO,HO,2AsO^5 + 4HO.$$

	Calculé.	Trouvé.
$5ZnO$	42,40	42,52
$2AsO^5$	48,16	47,50
$5HO$	9,44	9,59
»	100,00	99,61

ARSÉNIATES ACIDES DE ZINC.

La solution acide d'oxyde de zinc ou des arséniates qui précèdent, dans l'acide arsénique, donne, d'après Berzelius, quand on l'évapore, des cristaux cubiques.

On peut considérer comme un arséniate acide, le sel préparé par Salkowski par la calcination au rouge du sel $5ZnO,2AsO^5,4HO$, et qui a pour formule :

$$5ZnO,2AsO^5.$$

ARSÉNIATE BASIQUE DE ZINC.

$4ZnO,AsO^5,HO.$
$Zn^2HAsO^5.$

On trouve dans la nature, sous le nom d'*adāmine*, un arséniate basique hydraté de zinc, contenant en général un peu de fer, quelquefois des traces de manganèse et de cobalt. Les plus beaux échantillons viennent de Chanarcillo (Chili).

Voici l'analyse d'un échantillon, due à Friedel :

	Calculé.	Trouvé.
4ZnO	56,64	54,32
AsO^5	40,21	39,85
HO	3,15	4,55
FeO	»	1,48
MnO	»	traces
	100,00	100,10

Ce sont des grains vitreux jaune de miel, ou de petits cristaux violacés, parfois verdâtres, accompagnés souvent d'argent natif et de carbonate de chaux cristallisé.

Les cristaux qui sont isomorphes de l'olivénite et de la libéthénite (arséniate de cuivre, phosphate de cuivre), appartiennent au système orthorhombique.

Faces observées :

$$m,\ h^3,\ g^3,\ g^1,\ a^1, b^{1/2}.$$

Il y a prédominance du biseau a^1.

Angles observés :

$$m : m \ldots\ldots = 91^\circ\ 33'$$
$$a^1 : a^1 \ldots\ldots = 107^\circ\ 20'$$
$$h^3 : g^1 \ldots\ldots = 115^\circ\ 57'$$
$$h^3 : h^3 \ldots\ldots = 128^\circ\ 7'$$
$$b^{1/2} : m \ldots\ldots = 135^\circ\ 45'$$

Clivage net a^1 (Descloizeaux, *Bull. Soc. chim.* [2], V, 438).

Dureté : 3,5. Densité : 4,33.

Le plan des axes optiques est parallèle à la base du prisme (Descloizeaux).

L'adamine a une poussière blanche ; elle fond sur le charbon avec une odeur d'ail, en donnant une auréole blanche. Il reste par refroidissement un globule cristallin.

Elle se dissout aisément dans les acides étendus, même dans l'acide acétique.

ARSÉNIATE DE ZINC AMMONIACAL.

$$AzH^3,3ZnO,AsO^5,3HO = 280,8.$$

On ajoute à une solution de chlorure de zinc, un excès de chlorhydrate d'ammoniaque (l'ammoniaque ne doit pas précipiter la liqueur) ; puis on fait digérer avec un mélange d'ammoniaque et d'arséniate de potasse. Le précipité formé, qui est d'abord floconneux, devient cristallin. Lavé et séché sur du papier, il contient :

$$AzH^3,3ZnO,AsO^5,3HO$$

(Bette, *Ann. der Chem. und Pharm.*, XV, 141).

		Calculé.	Trouvé.
AzH^3	= 17	6,06	5,97
$3ZnO$	= 121,8	43,32	43,67
AsO^5	= 115	41,00	40,76
$3HO$	= 27	9,62	9,70
$AzH^3,Zn^3AsO^8,3HO$	= 280,8	100,00	100,00

C'est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et les solutions alcalines. Chauffée à 100 degrés, elle perd la majeure partie de l'eau, ainsi qu'un peu d'ammoniaque.

ARSÉNITE DE ZINC.

$$3ZnO,AsO^3 = 220,8,$$
$$Zn^3(AsO^3)^2 = 441,6.$$

A une solution de sulfate de zinc, on ajoute un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, et de l'ammoniaque, puis une solution aqueuse saturée d'acide arsénieux. On obtient un précipité volumineux, qui bientôt devient cristallin, et qui séché à 100 degrés renferme $3ZnO,AsO^3$ (Bloxam, *Chem. Soc. Journ.*, XV, 281).

		Calculé.	Trouvé.
$3ZnO$	= 121,8	55,10	55,29
AsO^3	= 99	44,90	44,55
Zn^3AsO^6	= 220,8	100,00	99,84

C'est une poudre nacrée.

L'eau mère qui l'a fournie, neutralisée par l'acide sulfurique, abandonne un sel acide en boules opaques.

BIBLIOGRAPHIE

AZOTATES ET AZOTITES DE ZINC.

Bertels. — Azotates basiques. *Jahresber.*, 1874, 274.
Damour et Deville. — Azotate double de lanthane. *Comptes rendus*, 1858, 111.
A. Ditte. — Azotates neutre et basique. *Ann. de chim. et de phys.* [5], 1879, XVIII, 325.
B. Franz. — Densités des solutions d'azotate. *Journ. für prakl. Chem.* [2], V, 274.
Gerhard. — Azotates basiques. *Journ. de pharm. et chim.* [3], XII, 61.
Graham. — Azotate neutre. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXIX, 17.
Hampe. — Azotite basique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXV, 334.
Holzmann. — Azotate double cérosocérique. *Journ. für prakl. Chem.*, LXXV, 321.
J. Lang. — Azotites. *Ann. de Pogg.*, CXVIII, 282.
Lange. — Azotate double céreux. *Journ. für prakt. Chemie*, LXXXII, 129.
Marignac. — Chaleurs spécifiques des solutions d'azotate. *Arch. des sciences.* Gen., 1876.
Millon. — Azotate neutre. *Comptes rendus*, XIV, 905.
Ordway. — Azotates basiques. *Sillim. Amer. Journ.* [2], XXVII, 14.
Oudemans. — Densités des solutions d'azotate. *Zeitschrift für analytische Chemie*, VII, 419.
I. Pierre. — Azotate neutre. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVI, 247.
Rammelsberg. — Azotate double de cérium. *Ann. de Pogg.*, CVIII, 435.
Vogel et Reischauer. — Azotates basiques. *Neues Jahrb. für Pharm.*, XI, 137 ; *Jahresber.*, 1859, 113.
Zschiesche. — Sur les sels du cérium. *Journ. für praktische Chemie*, CVII, 65, 1869.

PHOSPHATES, PHOSPHITES, ETC., DE ZINC.

Bette. — Phosphates ammoniacaux. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XV, 129.
H. Debray. — Phosphate tribasique. *Bull. Soc. chim.* [2], II, 64 ; *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXI, 436 ; Phosphate double d'ammonium. *Comptes rendus*, LIX, 40.
W. Demel. — Phosphate diacide. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1879, 1171.
Fleitmann. — Métaphosphates. *Ann. de Pogg.*, LXXVIII, 350.
Fleitmann et Henneberg. — Métaphosphate sodique de zinc. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXV, 304.
Gladstone et Holmes. — Pyrophosphamate. *Journ. of. Chem. Soc.*
Graham. — Phosphate. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXIV, 23.
Heintz. — Phosphates. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLIII, 156.
C. N. Pahl. — Pyrophosphates. *Bull. Soc. chim.*, XIX, 115.
Rammelsberg. — Phosphites. *Ann. de Pogg.*, CXXXII, 481.
Rose. — Hypophosphite. *Ann. de Pogg.*, XI, 92.
Rother. — Phosphate ammoniacal. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLIII, 356.
L. Scheffer. — Phosphate sodique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLV, 53.
Schindler. — Phosphate trizincique. *Mag. Pharm.*, XXVI, 62.
Schwarzemberg. — Pyrophosphate. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXV, 151.
Schweikert. — Phosphate ammoniacal. *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXLV, 57.
W. Skey. — Phosphate trizincique. *Chem. News*, XXII, 61.
Sromeyer. — Pyrophosphate. *Schweig. Journ. f. Chem.*, LVIII, 129.
Wallroth. — Pyrophosphate sodique. *Œfvers. of Kongl. Vet. Akad. Förh.*, 1883, 3; *Deut. Chem. Gesell.*, 1883, 3059.
A. Wurtz. — Hypophosphites. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVI, 195, 1846.

ARSÉNIATES ET ARSÉNITES DE ZINC.

Bette. — Arséniate ammoniacal. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XV, 141.
Bloxam. — Arsénite. *Chem. Society Journ.*, XV, 281.

H. DEBRAY. — Arséniate normal acide. *Bull. Soc. chim.* [2], II, 14.
W. DEMEL. — Arséniate normal acide. *Deutsche Chem. Gesell.*, 1879, 1279.
DESCLOIZEAUX. — Adamine. *Bull. Soc. chim.* [2], V, 438.
FISCHER. — Arséniate acide. *Ann. de Pogg.*, IX, 261.
FRIEDEL. — Adamine. *Bull. Soc. chim.* [2], V, 433.
KÖTTIG. — Köttigite de Saxe. *Journ. für prakt. Chem.*, XLVIII, 183.
SALKOWSKI. — Arséniate neutre. *Journ. für prakt. Chem.*, CIV, 162.

CARBONATES DE ZINC.

Il existe un carbonate neutre de zinc défini et parfaitement cristallisé :

$$ZnO,CO^2.$$

On a décrit aussi des carbonates neutres hydratés :

$$5(ZnO,CO^2),HO,$$
$$2(ZnO,CO^2),HO.$$

Il faut y ajouter un grand nombre d'hydrocarbonates basiques, de composition peu définie.

Nous indiquerons en outre des carbonates ammoniacaux ainsi que des carbonates doubles de zinc et de potassium ou de sodium.

CARBONATE NEUTRE ANHYDRE DE ZINC.

$$ZnO,CO^2 = 62,6$$
$$\mathrm{Zn\bar{C}\bar{O}^3} = 125,2$$

État naturel. — Le carbonate neutre anhydre de zinc se trouve assez abondamment dans la nature, sous les noms de *smithsonite, herrérite, calamine.* Il forme un véritable minerai de zinc : ce sont des masses parfois concrétionnées, souvent compactes ou cristallisées, de couleur variable, ordinairement mélangées de silicate de zinc, d'hydrocarbonate de zinc, de carbonates de fer et de cuivre, et de galène.

Quelquefois constitué par du carbonate de zinc pur, il contient en général une proportion notable de carbonates isomorphes de fer, magnésium, manganèse, cadmium, calcium, et aussi de plomb et de cuivre.

Voici les analyses de deux calamines, l'une de la Haute-Silésie, d'après Lindner, l'autre de Wiesloch (Bade) d'après Long :

	Long.
Gangue	0,45
ZnO,CO^2	89,97
CdO,CO^2	3,36
MgO,CO^2	0,32
CaO,CO^2	2,43
FeO,CO^2	0,57
ZnO	2,06
HO	0,35
Total	99,51

ZnO,CO^2	45,39
MgO,CO^2	8,21
CaO,CO^2	9,34
$(2ZnO,SiO^2,HO)$	16,22
$2Fe^2O^3,3HO$	14,12
HO	6,43
Total	99,71

Préparation. — 1° D'après Sénarmont (*Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXXII, 154), en chauffant en tube scellé à 160 degrés un mélange de solutions de sulfate de zinc et de bicarbonate de soude, on obtient une poudre blanche cristalline, anhydre, qui est formée par du carbonate neutre ZnO,CO^2.

2° Le zinc, l'oxyde de zinc hydraté, ainsi que l'hydrocarbonate, peuvent se dissoudre dans un excès de solution aqueuse d'acide carbonique.

La liqueur acide ainsi obtenue, abandonne à l'évaporation spontanée une poussière qui est formée, d'après Schindler, par du carbonate neutre anhydre. Ce résultat a été contesté, et suivant quelques chimistes, il se déposerait un sel basique. Voici les résultats de l'analyse de Schindler :

		Calculé.	Trouvé.
ZnO	= 40,6	64,80	63,0
CO^2	= 22	35,20	34,9
Eau	»	»	2,1
ZnO,CO^2	= 62,6	100,00	100,0

Propriétés. — Le carbonate de zinc très pur est incolore, mais les échantillons naturels sont le plus souvent colorés en gris, jaune ou brun.

Les cristaux appartiennent au système rhomboédrique, et sont isomorphes de la calcite. Les plus beaux échantillons proviennent de Moresnet, de Wiesloch (Bade), de Nertschinck (Sibérie). Ils montrent principalement le rhomboèdre primitif *p*.

$$p : p = 107° 40'.$$

Il y a souvent l'équiaxe b^1 (fig. 20).

Il faut signaler aussi les faces e^1, $e^{1/3}$, $e^{3/2}$, d^1 (fig. 21).

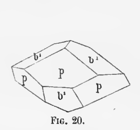


Fig. 20.

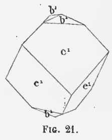


Fig. 21.

Les faces *p* sont en général courbes, rugueuses et striées (Levy, *Ann. des mines* [4], IV, 507, 1843).

Clivage net selon *p*.

Densité :

4,45 (Levy),
4,38 (Karsten),
4,42 (Mohs).

Dureté, 5 :

Au chalumeau il ne fond pas, perd de l'acide carbonique, et donne de l'oxyde de zinc très lumineux, qui est jaune à chaud, blanc à froid.

Il se dissout avec effervescence dans les acides; il se dissout aussi dans la potasse.

CARBONATES NEUTRES HYDRATÉS DE ZINC.

$5(ZnO,CO^2),HO$. — Rose l'a obtenu en précipitant à froid du sulfate de zinc par un excès de bicarbonate de potasse (celui de soude ne conviendrait pas). C'est une poudre blanche qui garde encore de l'eau à 200 degrés (*Ann. de Pogg.*, LXXXV, 107).

$2(ZnO,CO^2),HO$. — En laissant digérer du carbonate basique de zinc, avec du bicarbonate d'ammoniaque, H. Sainte-Claire Deville a obtenu une poudre blanche amorphe de cette composition (*Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXV, 455).

BICARBONATE DE ZINC.

Le zinc, l'oxyde de zinc, et les divers carbonates hydratés neutres ou basiques, se dissolvent dans l'eau chargée d'acide carbonique. A la pression ordinaire, l'eau saturée de ce gaz dissout, d'après Lassaigne, 1/1428 de son poids de carbonate de zinc.

Cette proportion s'élève avec la quantité de gaz dissous : sous une pression d'acide carbonique de 4 à 6 atmosphères, Wagner a pu obtenir une dissolution contenant 1 partie de carbonate neutre pour 189 parties de liquide. Cette liqueur se trouble à l'air, et donne par l'ébullition un hydro-carbonate de zinc (*Bull. Soc. chim.*, IX, 307).

On peut considérer ces dissolutions comme renfermant du bicarbonate de zinc. D'après Schindler, soumises à l'évaporation spontanée, elles abandonnent du carbonatre neutre anhydre (voy. ci-dessus).

CARBONATES BASIQUES DE ZINC.

État naturel. — On trouve dans la nature, sous le nom de *zinconite*, ou *hydrozincite*, ou *marionite*, un hydrocarbonate de zinc amorphe, de composition un peu variable. Ce sont des masses compactes ou concrétionnées, blanches ou jaunâtres, d'un éclat cireux, qui accompagnent assez fréquemment les minerais de zinc; la dureté varie de 2 à 2,5. Leur densité est 3,5 à 3,8. La mine de Dolorès, près Santander (Espagne), en a fourni de beaux échantillons.

La composition de la zinconite est, d'après plusieurs auteurs :

$$3ZnO,CO^2,2HO.$$

Pourtant la zinconite de Bleiberg est, d'après Smithson :

$$8ZnO,3CO^2,8HO.$$

Une zinconite trouvée dans la calamine d'Auronzo, a, d'après A. Cossa, la même composition.

Il a trouvé :

$$8ZnO,3CO^2,6HO,$$

qui ne diffère que par la quantité d'eau.

Composition. — On a signalé un grand nombre d'hydrocarbonates basiques : ce sont, par ordre de basicité croissante :

		Pour $12CO^2$.
(1)	$3ZnO,2CO^2,HO$.........	$18ZnO$
(2)	$2ZnO,CO^2,3HO$.........	$24ZnO$
(3)	id. HO.........	id.
(4)	$5ZnO,2CO^2,3HO$........	$30ZnO$
(5)	id. HO.........	id.
(6)	$8ZnO,3CO^2,6HO$.......	$32ZnO$
(7)	$11ZnO,4CO^2,HO$.........	$33ZnO$
(8)	$3ZnO,CO^2,2HO$.........	$36ZnO$
(9)	id. 3HO.........	id.
(10)	$4ZnO,CO^2,2HO$.........	$48ZnO$
(11)	$8ZnO,CO^2,2HO$.........	$96ZnO$

Les quantités d'eau qui entrent dans la composition de ces carbonates basiques, paraissent être différentes selon les conditions physiques de préparation (température de précipitation, mode de dessiccation).

Tous ces hydrocarbonates ont des propriétés analogues : ce sont des poudres blanches, qui, chauffées à 200 degrés, perdent l'eau et l'acide carbonique, en se transformant en oxyde. Ils se dissolvent dans tous les sels ammoniacaux, sauf le sulfhydrate (Terreil).

Préparation. — Nous ne décrirons pas successivement les onze hydrocarbonates signalés plus haut, nous allons seulement passer en revue les divers modes de les obtenir.

1° *Précipitation d'un sel neutre de zinc par le carbonate neutre de soude.* — Quand on ajoute du carbonate de soude à une solution de sulfate de zinc, on obtient un précipité blanc, dont la composition varie avec les conditions où l'on opère. La quantité d'acide carbonique, retenue par l'oxyde de zinc, est d'autant

plus faible que la température de précipitation est plus élevée, et que la dilution des liquides est plus grande. D'ailleurs, si l'on dessèche le sel à 100 degrés, il y a perte d'eau et d'acide carbonique : sa formule n'est pas la même que si on le sèche dans le vide à la température ordinaire (Rose, *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLII, 106).

En faisant varier les conditions de température et de dilution, on obtient ainsi des précipités contenant pour CO^2, de 2,5 à 3,5 ZnO.

En se servant d'un excès de carbonate de soude et en opérant à 30 degrés, on obtient un composé, qui, séché à 100 degrés, a comme composition :

$$2\,ZnO,CO^2,HO$$ (Rose).

Berzelius avait obtenu par cette méthode, mais sans préciser les circonstances:

$$5\,ZnO,2\,CO^2,3\,HO$$ (séché à 100 degrés).

Ce carbonate basique, ainsi précipité à froid, retient toujours un peu d'alcali. Pour l'avoir pur, il faut précipiter à chaud et maintenir quelque temps l'ébullition. Si les liqueurs sont très étendues, on obtient alors le sel :

$$3\,ZnO,CO^2,3\,HO.$$

D'après Lefort (*Journ. de pharm.* [2], XI, 329), le précipité formé à chaud ou à froid dans les sels de zinc par les carbonates alcalins, aurait une composition constante, qui serait :

$$3\,CO^2,8\,ZnO,6\,HO,$$

c'est-à-dire celle de la zinconite naturelle analysée par Cossa.

Si l'on se sert, pour précipiter le sel de zinc, d'une solution bouillante de carbonate d'ammoniaque, le sel obtenu est cristallin (Wackenroder).

2° *Précipitation d'un sel neutre de zinc par le sesquicarbonate de soude.* — En précipitant à froid une solution de sulfate de zinc par le sesquicarbonate de soude, Boussingault a obtenu un sel qui, séché à l'air, contient :

$$2\,ZnO,CO^2,3\,HO.$$

A chaud, le précipité ne contient que 1 équivalent d'eau (Schindler).

3° *Précipitation d'un sel neutre de zinc par le bicarbonate de soude.* — En se servant de la solution de bicarbonate de soude, Rose a obtenu, avec le carbonate neutre, des précipités variables avec les conditions.

A 35 degrés, un excès de bicarbonate de soude donne le sel :

$$3\,ZnO,2\,CO^2,HO.$$

(Le bicarbonate de potasse donnerait le carbonate neutre hydraté.)

Lefort a trouvé, par la même méthode, le sel :

$$3ZnO,CO^2,3HO.$$

4° *Précipitation d'un sel basique de zinc.* — En faisant bouillir le sulfate tétrabasique de zinc dans une solution de carbonate de soude, Schindler a obtenu le sel tétrabasique :

$$4ZnO,CO^2,2HO.$$

En se servant de même de sulfate octobasique, il a eu :

$$8ZnO,CO^2,2HO.$$

5° *Action sur le zinc ou l'oxyde de zinc de l'acide carbonique humide.* — Le zinc, exposé à l'air chargé d'acide carbonique, sous une mince couche d'eau, se recouvre d'une couche blanche qui renferme :

$$5ZnO,2CO^2,3HO \text{ (Bonsdorff).}$$

Quand on fait passer un courant d'acide carbonique sur de l'oxyde de zinc anhydre, maintenu en suspension dans l'eau, on constate que l'oxyde fixe une certaine quantité d'eau et d'acide carbonique ; 100 parties d'oxyde fixent :

4,485 acide carbonique,
8,347 eau (Wackenroder).

Ce qui correspond à peu près à la formule :

$$8ZnO,CO^2,4HO.$$

6° *Décomposition par l'eau du carbonate de zinc ammoniacal.* — Les cristaux de carbonate de zinc ammoniacal, $AzH^3,2(ZnO,CO^2)$, se détruisent lentement au contact de l'eau froide et se transforment en carbonate basique :

$$8ZnO,3CO^2,6HO,$$

qui conserve encore la forme des cristaux (Favre).

CARBONATE DE ZINC AMMONIACAL.

$$AzH^3,2(ZnO,CO^2) = 142,2$$
$$AzH^3,ZnCO^3 = 142,2$$

1° Le carbonate basique de zinc, fraîchement précipité, se dissout dans une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque.

La liqueur filtrée, abandonnée à elle-même, dépose au bout de quelque temps, de petits cristaux incolores, qui sont des prismes rectangulaires ou des aiguilles radiées (Favre, *Ann. de chim. et de phys.* [3], X, 474).

		Calculé.	Favre.
Az..............	= 14,0	9,86	10,20
H^3..............	= 3,0	2,11	2,60
2ZnO............	= 81,2	57,04	57,21
$2CO^2$............	= 44,0	30,99	30,90
$AzH^3,(ZnCO^3)^2$.....	= 142,2	100,00	100,91

Ces cristaux sont inaltérables à l'air, et dans l'alcool même chaud. Mais au contact de l'eau froide, ils ternissent lentement et se transforment en carbonate basique 8Z nO,3 CO^2,6 HO, selon une véritable pseudomorphose.

Chauffés, ils donnent un sublimé de carbonate d'ammoniaque anhydre.

2° Ce carbonate est peut-être identique aux composés cristallisés obtenus antérieurement, comme il suit :

Le zinc se dissout facilement dans le carbonate d'ammoniaque, et la solution évaporée abandonne des cristaux blancs et soyeux. La solution concentrée est troublée par un excès d'eau, et précipitée en blanc par les acides (Lasonne, Roloff).

Quand on ajoute à du chlorure de zinc d'abord un excès d'ammoniaque, ensuite du carbonate d'ammoniaque, on obtient un liquide qui, exposé à l'air, perd de l'ammoniaque et dépose des aiguilles étoilées, insolubles dans l'eau, qui blanchissent à l'air, et dégagent de l'ammoniaque et se transforment finalement en une poudre blanche, contenant encore un carbonate de zinc ammoniacal hydraté.

Celle-ci chauffée, donne de l'eau, de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, et laisse 62,2 pour 100 d'oxyde de zinc (Wœhler, *Ann. de Pogg.*, XXVIII, 616).

CARBONATE DOUBLE DE ZINC ET DE POTASSIUM.

4 KO,6ZnO,11 CO^2,8 HO
4K^2O,6 ZnO,11 CO^2,8H^2O

Si l'on mélange des solutions concentrées de chlorure de zinc et de sesquicarbonate de potasse, on obtient au bout d'un certain temps sur les parois du vase, de petits cristaux brillants et incolores, disposés en houppes. Ils paraissent formés de prismes hexagonaux réguliers.

Lavés rapidement à l'eau froide, et séchés dans le vide, ils contiennent 4 KO,6 ZnO,11 CO^2,8 HO.

	Calculé.	Deville.
4 KO............	25,33	25,80
6 ZnO............	32,62	32,05
11 CO^2............	32,48	32,85
8 HO............	9,67	9,25
	100,00	99,95

II. Sainte-Claire Deville les a considérés comme formés par l'union de carbonate basique de zinc, avec du bicarbonate de potasse, selon la formule :

$$4(KO,HO,2\,CO^2) + 3(2ZnO,CO^2) + 4\,HO$$

(*Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIII, 99).

CARBONATE DOUBLE DE ZINC ET DE SODIUM.

$$3\,NaO,8ZnO,11\,CO^2,8HO$$
$$3\,Na^2\text{Ɵ},8\,\text{ZnƟ},11\,\text{CƟ}^2,8\,H^2\text{Ɵ}$$

1° Deville l'a obtenu comme le sel potassique (*loc. cit.*) en mélangeant deux solutions concentrées de chlorure de zinc et de sesquicarbonate de soude. Le sel double se dépose bientôt sous forme de très petits cristaux brillants, octaédriques ou tétraédriques, très peu altérables par l'eau.

2° En abandonnant à l'air pendant plusieurs jours une solution de zincate de soude, Wœhler a obtenu des octaèdres et tétraèdres réguliers, durs et brillants, insolubles dans l'eau, sans doute identiques aux cristaux de Deville (*Ann. de Pogg.*, XXVIII, 616).

Le sel double se dissout aisément avec effervescence dans les acides. Chauffé, il devient opaque : au rouge il jaunit; le résidu, repris par l'eau, lui cède du carbonate de soude et laisse de l'oxyde de zinc pur.

	Calculé.	Deville.
$3\,NaO$	12,72	12,45
$8\,ZnO$	44,32	44,30
$11\,CO^2$	33,11	32,85
$8\,HO$	9,85	10,40
	100,00	100,00

On peut considérer comme ayant la formule :

$$3(NaO,CO^2) + 8(ZnO,CO^2) + 8HO.$$

CARBONATE DOUBLE DE ZINC ET DE CUIVRE.

On trouve dans la nature, sous le nom d'*aurichalcite* ou *buratite*, un carbonate double de zinc et de cuivre. Ce sont des aiguilles vert pâle ou éclatant, d'un éclat nacré, qui accompagnent les gisements de malachite à Chessy, à Lotwesk (Altaï) et en Sardaigne.

La densité est 3,32; la dureté, 2.

D'après Delesse (*Ann. de chim. et phys.* [3], XVIII, 478), ce minéral est un carbonate bibasique, analogue à la malachite; ce serait :

$$2(Zn,Cu,Ca)O,CO^2,HO,$$

le zinc, le cuivre, le calcium pouvant se remplacer dans le composé.

Analyse d'une buratite de Chessy :

	Calculé.	Delesse.
ZnO	72,3	41,19
CuO	»	29,00
CaO	»	2,16
CO^2	19,6	20,03
HO	8,1	7,62
	100,0	100,00

BORATES DE ZINC.

On a décrit plusieurs borates de zinc, dont les deux borates normaux :

$$ZnO,4BoO^3,10HO,$$
$$ZnO,2BoO^3,4HO.$$

Ils donnent aisément des borates basiques, dont la composition paraît difficile à préciser; on a décrit :

$$9ZnO,4BoO^3,9HO,$$
$$4ZnO,3BoO^3,17HO.$$

Il existe d'ailleurs des borates ammoniacaux bien définis et cristallisés :

$$4AzH^3,ZnO,5BoO^3,9HO,$$
$$2AzH^3,ZnO,2BoO^3,6HO.$$

BORATES ACIDES DE ZINC.

Tétraborate. — La liqueur obtenue en dissolvant l'hydrocarbonate de zinc dans une solution d'acide borique, saturée à 30 degrés, abandonne par l'évaporation lente, le composé :

$$ZnO,4BoO^3,10HO.$$

Biborate. — La solution précédente chauffée, se trouble vers 50 degrés, et

donne un précipité blanc, qui devient bientôt cristallin, et qui est formé par le sel :

$$ZnO,2\,BoO^3,4\,HO.$$

On peut obtenir aisément ce corps, en faisant bouillir du carbonate de zinc hydraté dans une solution saturée d'acide borique.

Ce sont des prismes à 4 pans, terminés par un biseau symétrique. Ils se dissolvent dans l'eau, qui les détruit en prenant de l'acide borique et formant un borate basique (A. Ditte, *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXX, 256, 1883).

BORATES BASIQUES DE ZINC.

1° Le borax donne dans la solution chaude de sulfate de zinc, un précipité blanc, insoluble, qui lavé à l'eau froide, contient :

$$9\,ZnO,4\,BoO^3,9\,HO$$ (Rose).

Il est un peu soluble dans l'acide borique. Chauffé au rouge, il fond en une scorie jaune opaque.

2° Le sulfate de zinc, versé dans un excès de borax, fournit un précipité blanc volumineux, qui séché à l'air renferme :

$$4\,ZnO,3\,BoO^3,17\,HO.$$

Il devient anhydre à 130 degrés.

Ces borates basiques se dissolvent aisément dans l'ammoniaque.

BORATES AMMONIACAUX DE ZINC.

$4\,AzH^3,ZnO,5\,BoO^3,9\,HO$. — Le borate basique de zinc précipité dissous dans l'ammoniaque jusqu'à saturation à 60 degrés, fournit une solution limpide, qui, abondonnée plusieurs jours dans un vase fermé, dépose des houppes radiées de cristaux aciculaires. Bientôt ceux-ci se transforment en gros prismes très nets, incolores, inaltérables à l'air, qui contiennent :

$$4\,AzH^3,ZnO,5\,BoO^3,9\,HO.$$

On peut les considérer comme un borate double dont la formule serait :

$$(ZnO,BoO^3),4(AzH^4O,BoO^3),5\,HO$$

(Ditte, *loc. cit.*).

$2AzH^3,ZnO,2BoO^3,6HO$. — 1° On dissout à chaud dans l'ammoniaque 134 grammes d'acide borique anhydre, et de l'acétate de zinc préparé avec 60 grammes d'hydrocarbonate. Par refroidissement, la liqueur abandonne des cristaux de cette composition.

2° On obtient le même sel en ajoutant une solution alcoolique d'acide borique à la solution ammoniacale de borate basique précipité : il se dépose des flocons d'oxyde de zinc ammoniacal, en même temps que des cristaux du borate ammoniaco-zincique.

Ce sont des tables orthorhombiques, efflorescentes à l'air; elles sont solubles dans l'ammoniaque, dans les acides minéraux et dans l'acide acétique (Büscher, *Bull Soc. chim.*, XIII, 133).

SILICATE DE ZINC ANHYDRE.

$$2ZnO,SiO^2 = 111,2$$
$$Zn^2SiO^4 = 222,4$$

État naturel. — Le silicate de zinc anhydre existe dans la nature sous le nom de *willémite*. Le zinc s'y trouve quelquefois remplacé par une petite quantité de fer au minimum. Certaines variétés qui contiennent plus de fer, et en même temps du manganèse et du calcium, ont reçu le nom de *troostite;* elles proviennent de Sterling, New-Jersey (1).

Préparation. — 1° H. Sainte-Claire Deville a reproduit artificiellement la willémite cristallisée en faisant agir le fluorure de silicium sur l'oxyde de zinc chauffé au rouge vif :

$$4ZnO + SiFl^2 = 2ZnO,SiO^2 + 2ZnFl.$$

Le fluorure de zinc est volatilisé, et le silicate reste en prismes hexagonaux réguliers (*Comptes rendus*, LII, 1304).

2° Il a obtenu les mêmes cristaux en faisant réagir le fluorure de zinc sur la silice à très haute température.

3° Daubrée a obtenu la willémite, en faisant passer du chlorure de silicium $SiCl^2$ sur de l'oxyde de zinc chauffé au rouge (*Comptes rendus*, XXXIX, 153).

Cette manière d'opérer doit donner de médiocres résultats, car Deville a observé que la willémite est décomposée au rouge par le chlorure de silicium.

Composition. — La composition du silicate anhydre de zinc pur est représentée par la formule :

$$2ZnO,SiO^2.$$

(1) La proportion d'oxyde de fer peut atteindre 6,5 pour 100.

Je cite deux analyses de willémites naturelles, dues à Lévy et à Monheim :

		Calculé.	Lévy (1).	Monheim (2).
$2ZnO$ .... =	81,2	72,97	68,40	72,91
SiO^2........... =	30	27,03	27,50	26,90
FeO...........	»	»	0,70	0,35
Humidité......	»	»	0,30	»
$2ZnO,SiO^2$..... =	111,2	100,00	96,90	100,16

Propriétés. — Le silicate anhydre de zinc cristallise dans le système rhomboédrique.

Les cristaux, en général fort petits, ont une couleur qui varie du blanc au jaune et au rouge brun : quelques échantillons du Groenland sont bleus.

Les cristaux de Moresnet sont formés par un prisme hexagonal e^2 terminé par le rhomboèdre primitif p :

$$p : p = 128° \ 30'.$$

Il y a un clivage selon la base a^1 (fig. 22).

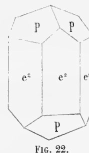


Fig. 22.

Les cristaux de Sterling sont formés par un prisme hexagonal régulier, portant un rhomboèdre dérivé, dont l'angle est de 116°1'. Clivage selon les faces du prisme.

La willémite est, d'après Rammelsberg, isomorphe de la phénakite et de la dioptase (silicate de glucine, silicate de cuivre).

Densité : 4 à 4,2.

Dureté : 4,5 à 5,5.

Au chalumeau, elle fond très difficilement sur les bords; elle ne s'altère pas par le grillage.

Avec le borax, il se forme une perle vitreuse où flotte de la silice.

L'acide chlorhydrique l'attaque en donnant de la silice gélatineuse.

(1) Moresmet.
(2) Stollberg.

SILICATE HYDRATÉ DE ZINC.

$$2ZnO,SiO^2,HO = 120,2$$
$$Zn^2SiO^4,H^2O = 240,4$$

État naturel. — Ce silicate forme un minéral assez abondant sous le nom de *calamine siliceuse* ou *calamine électrique*. Il accompagne souvent le zinc carbonaté, et constitue un véritable minerai.

On ne l'a pas reproduit artificiellement dans les laboratoires.

Composition. — Elle est représentée par la formule :

$$2ZnO,SiO^2,HO.$$

Voici deux analyses de calamines électriques, l'une d'Altemberg d'après Monheim, l'autre du Limbourg d'après Berzelius.

		Calculé.	Monheim.	Berzelius.
2ZnO	= 81,2	67,50	67,05	66,37
SiO^2	= 30	25,00	25,40	26,23
HO	= 9	7,50	7,47	7,40
2ZnO,SiO^2,HO. .	= 120,2	100,00	99,92	100,00

Propriétés. — Ce minéral se trouve en masses incolores, blanches ou peu colorées, compactes, fibreuses ou concrétionnées, souvent cristallisées.

Les cristaux appartiennent au système orthorhombique :

$m : m = 103° 50'$ (Schrauff).
$104° 13'$ (Friedel).

Faces principales observées : m, g^1, p, a^1, $a^{1/3}$, e^1, e^3, h^1.

$$a : b : c = 1 : 0,7827 : 0,43.$$

Angles observés : $p : a^{1/3}$...... $= 118° 34'$
$p : e^1$........ $= 154° 31'$

g^1 est en général très développé, ce qui contribue à donner fréquemment l aspect tabulaire.

Les cristaux sont affectés d'une hémiédrie polaire très remarquable qui coexiste avec la propriété pyroélectrique.

Les figures 23 et 24 montrent quelques aspects de cristaux.

Les clivages sont parallèles à g^1.

Densité : 3,3 à 3,5. Dureté : 5.

Les cristaux sont très pyro-électriques, ce qui a valu à ce minéral le nom de calamine électrique.

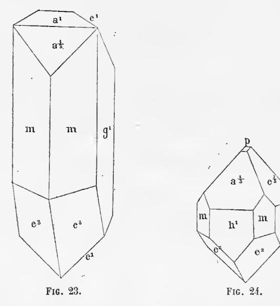


Fig. 23. Fig. 24.

Pour ses propriétés optiques, voyez Grailich (*Wien Akad. Ber.*, 1857, XXVIII, I, 42).

Au chalumeau, il décrépite et perd de l'eau en devenant opaque sans fondre.

Il se dissout facilement dans les acides avec dépôt de silice gélatineuse : il est aisément soluble dans la potasse.

SILICATE DOUBLE DE ZINC ET DE POTASSIUM.

D'après Schindler, il se dépose à l'état hydraté sous forme floconneuse, quand on dissout du zinc au contact de fer, dans une dissolution très alcaline de silicate de potasse.

SILICATE DOUBLE DE ZINC ET D'ALUMINIUM.

Schœnichen a signalé l'existence d'un minéral hydraté de cette composition (*Jahresberichte*, 1863, 819).

SILICATE DOUBLE DE ZINC ET DE GLUCINIUM.

$(Zn,Fe)O,GlO,SiO^2$.

On trouve dans le granit de Rokport (Massachusetts), sous le nom de *danalite*,

un minéral translucide, couleur chair, dont la composition est, d'après Cooke :

SiO^2	31,73
FeO	27,40
ZnO	17,51
MnO	6,28
GlO	13,83
S	5,58
	102,33

Ce serait un silicate double anhydre de glucine et de zinc, le zinc pouvant être remplacé par ses isomorphes, fer ou manganèse :

$$(Zn,Fe,Mn)O,GlO,SiO^2.$$

Mais il y a aussi un sulfure, peut-être à l'état de mélange.

Les cristaux, qui appartiennent au système cubique, montrent les faces a^1 et b^1. La densité est 3,4 ; la dureté, 5,5 à 6.

BIBLIOGRAPHIE

CARBONATES DE ZINC ET DÉRIVÉS.

Böttger. — Aurichalcite. *Ann. de Pogg.*, XXXVIII, 495.
Connel. — Aurichalcite. *N. Edinb. Phil. Journ.*, XLV, 36.
A. Cossa. — Zinconite. *Gaz. Chimica Ital.*, 1871, 43.
Delesse. — Buratite. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XVIII, 478.
Favre. — Carbonate ammoniacal. *Ann. de chim. et de phys.* [3], X, 474.
Jahn. — Solution carbonique de zinc. *Ann. der Chemie und pharm.*, XXVIII, 113.
Lasonne. — Carbonate ammoniacal. *Chem. Journ. von Crell.*, V, 59, 1781.
Lefort. — Carbonates basiques. *Journ. de Pharm.* [2], XI, 329.
Levy. — Smithsonite. *Ann. des mines* [4], 507, 1843.
A. Lindner. — Calamine. *Deutsche Chem. Gesell.*, 391.
Roloff. — Carbonate ammoniacal. *Neues Allgem. Journ. Chem. Gehlen*, VI, 44, 1805.
Rose. — Carbonates neutre et basique. *Ann. de chimie et de phys.* [3], XLII, 106; *Ann. de Pogg.*, LXXXV, 107.
H. Sainte-Claire Deville. — Carbonates doubles alcalins. *Ann. de chimie et de phys.* [3], XXXIII, 99; Carbonate neutre hydraté. *Ibid.* [3], XXXV, 455.
Sénarmont (de). — Carbonate neutre. *Comptes rendus*, XXVIII, 693; *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXII, 154.
Terreil. — Solubilité. *Bull. Soc. chim.* [2], IX, 441.
R. Wagner. — Solution carbonique. *Bull. Soc. chim.*, IX, 307; *Zeitschrift für anal. Chem.*, VI, 167.
Wœhler. — Carbonate ammoniacal. *Ann. de Pogg.*, XXVIII, 616.

BORATES ET SILICATES DE ZINC.

Buscher. — Borate ammoniacal. *Bull. Soc. chim.*, XIII, 133; *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLI, 234.
Cooke. — Danalite. *Sillim. Amer. Journ.* [2], XLII, 73.
Daubrée. — Reproduction de la willémite. *Comptes rendus*, XXXIX, 153.
A. Ditte. — Borates. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXX, 256, 1883.
J. Grailich. — Calamine électrique. *Wien. Akad. Ber.*, 1857, XXVIII, 1, 42.
Lévy. — Willémite. *Ann. des mines* (4), IV, 514.
Monheim. — Willémite et calamine. *Jahresberichte*, 1847-1848, 1173.
Rammelsberg. — Willémite. *Deutsche Chem. Gesell.*, I, 218.
Rose. — Borates basiques. *Ann. de Pogg.*, LXXXVIII, 299.
Sainte-Claire Deville. — Reproduction de la willémite. *Comptes rendus*, LII, 1304.
Schönichen. — Silicate double d'alumine. *Jahresberichte*, 1863, 819.
Schrauff. — Calamine électrique. *Wien Akad. Ber.*, XXXVIII, 789.
Vanuxen et Keaking. — Willémite. *Journ. Akad. Philad.*, IV, 8.

RECHERCHE ET DOSAGE DU ZINC.

RECHERCHE QUALITATIVE.

Pour rechercher le zinc dans une substance, on peut suivre la marche normale suivante d'analyse :

La substance, préalablement dissoute, soit dans l'eau pure si elle est soluble, soit avec l'intervention des acides ou des alcalis, est acidulée fortement par l'acide chlorhydrique. Puis on fait passer un courant d'acide sulfhydrique : on filtre, si c'est nécessaire, et à la liqueur filtrée on ajoute un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque. On fait bouillir, on filtre encore pour séparer le précipité qui s'est produit. Dans le liquide on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque ; le zinc se trouve dans le précipité qui se produit.

Ce précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique faible bouillant ; de la liqueur obtenue (après filtration s'il le faut), on chasse par l'ébullition l'acide sulfhydrique et on ajoute un excès de potasse.

On filtre, on neutralise par l'acide acétique et on verse de l'iodure de potassium qui précipite le thallium. Le zinc se trouve dans le liquide, seulement avec de l'indium.

En versant un excès d'ammoniaque, on précipite l'indium, et non le zinc, dont on peut reconnaître la présence, en ajoutant dans la liqueur ammoniacale de l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc se dépose en une poudre blanche, insoluble dans les alcalis, soluble dans les acides minéraux, insoluble dans l'acide acétique.

Le zinc se trouve d'ailleurs caractérisé par les diverses réactions de ses sels (voy. *Sels de zinc*).

On peut se servir avec avantage de la production du vert de Rinmann avec un sel de cobalt. Bloxam opère de la manière suivante. La liqueur est additionnée de très peu de nitrate de cobalt, de manière à se trouver à peine teintée en rouge pâle, puis précipitée par du carbonate de soude pur. Le précipité obtenu, calciné sur une lame de platine, se colore nettement en vert s'il y avait du zinc.

DOSAGE DU ZINC.

Le zinc peut être dosé par divers procédés qui peuvent se grouper méthodiquement en deux séries :

1° Méthodes en poids ;
2° Méthodes volumétriques.

Les méthodes en poids, en général plus précises et convenant mieux aux recherches scientifiques, amènent le zinc à l'état de composé facile à peser, qui est, selon le procédé suivi :

1° Le métal;
2° Le sulfure anhydre;
3° L'oxyde anhydre.

On a proposé aussi le phosphate de zinc et d'ammoniaque. Les méthodes volumétriques, moins précises, mais plus rapides, se prêtent mieux aux essais industriels.

Leurs procédés se ramènent à trois :

1° Précipitation par du sulfure de sodium titré;
2° Précipitation par un cyanure titré;
3° Réduction par le sulfure d'un chlorure titré.

Il faut y joindre un procédé de dosage basé sur la mesure du volume d'hydrogène dégagé par l'action des acides.

Nous allons exposer successivement d'abord les méthodes en poids, ensuite les méthodes volumétriques.

I. — DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE DU ZINC.

Le zinc peut être dosé à l'état métallique par l'électrolyse de ses dissolutions.

Ce procédé, très simple en théorie, exige beaucoup de soin dans la pratique. Il a été employé avec succès par Riche, qui en a régularisé l'emploi (*Comptes rendus*, 1877, LXXXV, 23 juillet, et *Ann. de chimie et de phys.*, [5], 1878, XIII, 508).

Le métal se trouvant à l'état de sulfate ou nitrate, on sature par de l'ammoniaque, puis on ajoute un excès d'acide acétique.

Ou bien le métal étant dissous dans l'acide sulfurique (sans acide nitrique), on sature par l'ammoniaque, on ajoute du sulfate d'ammoniaque, et on acidule avec quelques gouttes d'acide sulfurique.

Le liquide ainsi obtenu est placé dans un creuset de platine qui sert de pôle positif (fig. 25). Le pôle négatif est formé par un cône de platine ouvert aux deux extrémités, fendu latéralement de 2 ou 3 ouvertures allongées, et semblable au creuset extérieur (fig. 26).

L'intervalle entre les deux surfaces concentriques de platine est de 2 à 4 millimètres. Le courant de 2 éléments Bunsen donne un dépôt régulier de zinc métallique, compact et adhérent (il est bon d'ajouter, pendant l'opération, quelques grammes de sulfate d'ammoniaque). Quand le dépôt est terminé, on enlève le creuset C, on le lave à l'eau, à l'alcool, à l'éther : l'augmentation de poids indique le zinc déposé.

F. Beilstein et L. Jawein (*Bull. Soc. chim.*, 1879, 446) conseillent d'opérer au moyen du cyanure de zinc et de potassium. Dans la solution nitrique ou sul-

furique du zinc, on ajoute de la soude jusqu'à précipité, puis du cyanure de potassium pour redissoudre. On soumet le liquide au courant de 4 Bunsen, en évitant son échauffement. Le dépôt est très régulier : il y a un peu de platine entraîné sous forme noirâtre.

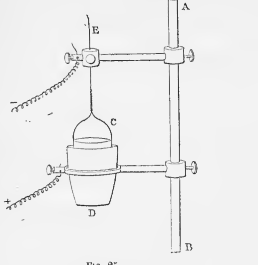


FIG. 25.



FIG. 26.

AB, tige de verre ; D, creuset de platine ; C, cône de platine ; E, fil de platine qui le soutient.

A. Millot (*Bull. de la Soc. chim.*, XXXII, 482 et XXXVII, 339) a recommandé un procédé analogue : il ajoute à la solution ammoniacale étendue, du cyanure de potassium pur, et électrolyse avec l'appareil Riche.

H. Reinhard et R. Ihle (*Bull. Soc. chim.*, XXXVII, 183) et Classen et von Reis (*même recueil*, p. 336) ont employé de préférence la solution de zinc additionnée d'un excès d'oxalate de potasse.

Autant que possible, il faut opérer en liqueur neutre. La présence des nitrates rend le dépôt moins adhérent.

II. — DOSAGE DU ZINC A L'ÉTAT DE SULFURE.

La solution zincique est neutralisée par un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque, jusqu'à réaction faiblement alcaline. Puis on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque incolore ou peu coloré en jaune. On laisse reposer douze à vingt-quatre heures en vase fermé dans un endroit chaud, puis on filtre et on lave avec de l'eau contenant du chlorhydrate d'ammoniaque et du sulfhydrate, dont on diminue graduellement la quantité (1).

(1) Dans ces conditions on obtient un précipité dans un liquide qui ne contient pas plus de 1/800 000 d'oxyde de zinc. Le sulfhydrate jaune ne précipite pas les liqueurs contenant moins de 1/5000 ZnO. (Frésénius.)

Ce sulfure pourra être transformé en oxyde (voy. ci-dessous) ou déshydraté pour être pesé. Dans ce but, on commence par dessécher le précipité à l'étuve vers 100 degrés, puis on place le sulfure dans un petit creuset dont le couvercle est muni d'un tube fixé verticalement et permettant de faire arriver dans l'intérieur un courant d'hydrogène sec. On incinère le filtre à part, en ajoute les cendres au sulfure dans le creuset, en même temps qu'un peu de soufre, puis dans le courant d'hydrogène, on sèche en portant finalement la température au rouge vif (Rose).

100 parties de sulfure corespondent à 67,01 de zinc.

Ce procédé convenablement appliqué donne des résultats très précis.

III. — DOSAGE DU ZINC A L'ÉTAT D'OXYDE.

1° *Précipitation à l'état de carbonate.* — On chauffe la solution peu acide dans une capsule de platine, presque à l'ébullition ; on ajoute goutte à goutte un excès de carbonate de soude, on fait bouillir quelques minutes, on laisse reposer.

Le liquide clair est décanté sur un filtre ; puis on fait bouillir plusieurs fois avec de l'eau le précipité, en décantant chaque fois. Finalement on jette tout le carbonate sur le filtre, on lave à l'eau chaude, et après dessiccation, on calcine au rouge.

Le filtre doit être brûlé à part, après avoir été humecté de nitrate d'ammoniaque.

100 parties d'oxyde correspondent à 80,247 de zinc.

Ce procédé est très exact, car le carbonate de zinc est à peu près complètement insoluble. D'après Frésénius, 1 partie ne se dissout que dans 44600 parties d'eau. On doit opérer surtout de la sorte, quand le sel de zinc est à acide volatil.

2° *Précipitation à l'état de sulfure.* — Quand le sel de zinc est à acide fixe, il vaut mieux précipiter d'abord à l'état de sulfure, comme il a été dit plus haut.

Le sulfure hydraté obtenu est redissous à une douce chaleur dans l'acide chlorhydrique étendu. Quand le dégagement d'acide sulfhydrique a cessé, on précipite par le carbonate de soude, et on achève comme précédemment.

On peut également arriver directement du sulfure hydraté à l'oxyde anhydre, sans passer par le carbonate. Le sulfure, d'abord séché à l'étuve, est chauffé dans un creuset ouvert, où il s'oxyde ; on chauffe de plus en plus jusqu'à ce que le poids du creuset ne diminue plus.

IV. — DOSAGE A L'ÉTAT DE PHOSPHATE AMMONIACAL.

L'insolubilité très grande du phosphate $AzH^4Zn^2O^3,PhO^5$ permet de l'employer pour le dosage du zinc (A. Guyard, *Bull. de la Soc. chim.*, XVI, 261).

La solution ammoniacale de zinc est neutralisée par l'acide chlorhydrique,

puis additionnée d'une solution de phosphate de soude, $2\,NaO,HO,PhO^5$. Le précipité formé s'agglomère à l'ébullition, et peut facilement être recueilli et lavé sur un filtre taré. On le sèche à 100 degrés et on le pèse.

100 parties de phosphate, $AzH^4Zn^2O^3,PhO^5,2\,HO$, contiennent 33,28 de zinc.

V. — DOSAGE PAR LIQUEUR TITRÉE DE SULFURE DE SODIUM.

L'emploi d'une liqueur titrée de sulfure de sodium a été proposé par Schaffner (*Journ. für prakt. Chem.*, LXXIII, p. 410). On ajoute à la solution de zinc, du sulfure de sodium, jusqu'à ce que la précipitation soit complète. La fin de la réaction est indiquée par la présence de sulfure alcalin libre, qui donne lieu à une réaction colorée.

Réactifs indicateurs. — Les réactifs employés pour indiquer la fin du titrage sont nombreux (1).

Schaffner se servait de sesquioxyde de fer : il l'obtenait en ajoutant quelques gouttes de perchlorure de fer à la liqueur ammoniacale de zinc. Le peroxyde hydraté couleur rouille devient noir, dès que le sulfure de zinc est tout entier précipité. Ainsi employé, ce réactif est peu sensible.

Thum a modifié cet emploi (*Berg'. und Hüttenmänn. Zeit.*, 1876, 225). On dissout dans l'eau régale 3 grammes de fer, on étend jusqu'à 100 centimètres cubes, et on fait tomber une ou deux gouttes de cette liqueur dans 1 centimètre cube d'ammoniaque concentrée. Chaque goutte détermine la formation d'un flocon annulaire de peroxyde hydraté, qu'on laisse retomber dans l'essai de zinc. On ajoute du sulfure sodique jusqu'à ce que le flocon brunisse. D'après l'auteur, on peut atteindre ainsi dans les essais une précision de 0,5 pour 100.

Barreswill recommandait l'emploi de porcelaine dégourdie imprégnée de perchlorure de fer.

La plupart des chimistes ont substitué un papier imprégné d'une solution métallique.

Künzel propose le papier de chlorure de nickel (*Journ. für prakt. Chem.*, LXXXVIII, 486) ; Deus, celui de chlorure de cobalt (*Zeitsch. für anal. Chem.*, IX, 465).

Ch. Mohr conseille le papier au nitroprussiate de sodium, qui devient pourpre en présence du sulfure alcalin (*Dinglers Polyt. Journ.*, CXLVII, 115).

Le plus souvent on a recours au papier chargé de sel de plomb, mais celui-ci varie encore beaucoup.

Fr. Mohr se sert d'une solution alcaline de nitrate de plomb (*Traité d'analyse*, 2e éd. franç., 432).

Frésénius imprègne du papier à filtre d'acétate de plomb, puis le trempe à demi sec dans une dissolution de carbonate d'ammoniaque (*Traité d'anal. quant.*, 4e éd., 859).

(1) C. M. Balling (*Chem. Zeit.*, 1881, p. 396 et 1882, p. 62) précipite en liqueur neutre par le sulfure sodique, et reconnaît la fin par la présence d'acide libre, à l'aide de la phénolphtaléine qui se décolore.

Dans les essais industriels, on a adopté plus généralement le papier glacé au carbonate de plomb, qui sert pour les cartes de visite (Henninger, *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 112, et Schott, *Zeitschr. für anal. Chem.*, 1871, 209).

Schrœder recommande, comme très sensible, un papier imprégné d'un sel de thallium (*Berg'. und Hüttenmann. Zeit.*, 1882, p. 4).

Préparation de la liqueur titrée de sulfure. — On prépare une solution telle que 1 centimètre cube précipite 0gr,01 de zinc.

On dissout dans 1000 à 1200 centimètres cubes d'eau, 50 grammes de sulfure cristallisé NaS,9HO. Pour titrer exactement la liqueur obtenue, on part d'une solution connue de zinc, par exemple 10 grammes de métal pur dans l'acide chlorhydrique, étendu à 1 litre. On ajoute un excès d'ammoniaque; on étend beaucoup une portion déterminée, et on y fait tomber goutte à goutte la solution de sulfure, jusqu'à ce que le réactif indicateur marque la fin du titrage.

(Pour plus de détails dans le mode opératoire, voyez Balling, *Manuel prat. de l'Essayeur*, 463.)

Opération. — On ajoute à la dissolution zincique de l'ammoniaque en excès, et on opère sur la liqueur très étendue, comme pour la fixation de titre du sulfure.

Pour que la méthode s'applique, il faut qu'il n'y ait pas avec le zinc de métaux solubles dans l'ammoniaque, et précipitables par les sulfures alcalins. S'il y a du manganèse, du cuivre, du cadmium, du nickel, du cobalt, de l'arsenic (en présence du fer, où il se forme de l'arséniate ferrique), il faut auparavant procéder à la séparation du zinc.

VI. — DOSAGE PAR LIQUEUR TITRÉE DE FERROCYANURE.

Procédé direct. — La solution de zinc est précipitée par le ferrocyanure de potassium : on cesse d'ajouter ce dernier quand il apparaît à l'état libre dans le liquide.

Galletti, qui a proposé cette méthode, opère comme il suit (*Bull. de la Soc. chim.*, 1864, II, 83).

La liqueur employée contient par litre 32gr,485 de prussiate jaune cristallisé; 100 centimètres cubes correspondent à 1 gramme de zinc.

La dissolution zincique, additionnée d'un excès d'ammoniaque, est acidulée par l'acide acétique, et chauffée à 40 degrés; on y ajoute peu à peu le ferrocyanure titré, en agitant régulièrement. Le précipité se réunit bien, tant que le cyanure n'est pas en excès. Le trouble du liquide indique la fin du titrage.

Fahlberg a proposé d'apprécier le terme du dosage au moyen de l'action sur les sels d'urane. Le cyanoferrure d'uranium est brun et donne lieu à une coloration très sensible. On commence l'analyse comme ci-dessus, puis on termine par des essais à la touche, sur une plaque de porcelaine recouverte de quelques gouttes de nitrate d'urane. On verse du ferrocyanure jusqu'à ce qu'un essai développe une tache brune (*Zeitschrift f. anal. Chem.*, XIII, 379).

Procédé indirect. — Renard a conseillé d'ajouter au sel de zinc un excès connu de ferrocyanure, puis d'en déterminer l'excès par le permanganate.

La solution ammoniacale est additionnée d'un volume connu de liqueur titrée de prussiate (il se sert de liqueur contenant 150 grammes par litre) : le liquide qui doit être trouble, est filtré et étendu. On acidule par de l'acide chlorhydrique, et on achève de titrer au permanganate de potasse (*Comptes rendus*, LXVII, 450, et *Bull. Soc. chim.*, XI, 473).

VII. — DOSAGE PAR LIQUEUR TITRÉE DE FERRICYANURE.

Le zinc est précipité complètement de ses solutions acides, par le ferricyanure de potassium.

Le précipité jaune sale ne se dépose que lentement, mais on peut reconnaître la présence d'un excès du précipitant par un essai à la touche sur du papier imprégné de protochlorure de fer, qui se colore en bleu dès que tout le zinc est précipité.

Cette méthode, recommandée par Kieffer, convient très bien aux essais de zinc, dans les minerais qui ne contiennent que ce métal et du fer : la présence du fer en solution nitrique n'a aucun inconvénient. Mais il faut séparer les autres oxydes métalliques, qui pourraient se trouver dans la liqueur.

Pour le détail du mode opératoire, voy. F. Mohr (*Traité d'anal. chim. à l'aide des liq. tit.*, 2[e] éd., 1875, p. 428).

Méthode par l'iode. — C. Mohr avait proposé de précipiter d'abord le sel de zinc en solution acétique, par le ferricyanure de potassium. Ce précipité de ferricyanure de zinc, recueilli et lavé, étant mis dans de l'iodure de potassium et additionné d'empois d'amidon, il y a aussitôt réaction, production de ferrocyanure de zinc blanc et d'iode libre qui colore en bleu la liqueur. Il se forme aussi de l'acide ferrocyanhydrique selon la réaction :

$$\left.\begin{array}{l} 2\,Cz^6Fc^2Zn^3 \ldots\ldots \\ +\,2\,KI \ldots\ldots\ldots\ldots \\ +\,2\,C^4H^4O^4 \ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 3\,Cy^3FcZn^2 \\ +\quad Cy^3FeH^2 \\ +\,2\,C^4H^3KO^4 \\ +\,2\,I \end{array}\right.$$

On ajoute de l'hyposulfite de soude titré, jusqu'à décoloration (*Dinglers Pol. Journ.*, CXLVIII, 113).

Cette méthode ne donne pas de résultats concordants (F. Mohr).

VIII. — DOSAGE PAR RÉDUCTION DU SULFURE.

Le sulfure de zinc précipité est transformé en chlorure de zinc, quand on le met au contact de certains chlorures métalliques.

Méthode de Schwartz. — On se sert de perchlorure de fer :

$$Fe^2Cl^3 + NaS = 2\,FeCl + ZnCl + S.$$

On a ainsi transformé tout le chlorure ferrique en chlorure ferreux, que l'on dose avec une liqueur titrée de permanganate de potasse.

Voici comment on opère : la solution zincique est additionnée d'un excès d'ammoniaque, et précipitée par l'acide sulfhydrique : le sulfure étant bien lavé sur le filtre, comme il est dit plus haut, on le jette avec le filtre dans un vase de Bohême avec du perchlorure de fer acide. On laisse digérer à chaud dix minutes, puis on ajoute un peu d'acide sulfurique et beaucoup d'eau, et on titre au permanganate.

1 gramme de fer correspond à 0gr,5809 de zinc.

Méthode de Mann. — C. Mann a proposé de se servir du chlorure d'argent (*Zeitsch. f. an. Chem.*, XVIII, 162).

Le sulfure précipité étant mis au contact d'un excès de chlorure d'argent précipité en solution acide, on a la réaction :

$$ZnS + AgCl = AgS + ZnCl.$$

La transformation est rapide dans l'eau bouillante, acidulée de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Dans la liqueur filtrée qui contient le chlorure de zinc, on dose volumétriquement le chlore par la méthode de Wolhard (azotate d'argent, sulfocyanure d'ammonium, avec indicateur ferrique).

100 parties de chlore correspondent à 91,69 de zinc.

SÉPARATION DU ZINC.

Dans ce qui précède, nous avons supposé d'ordinaire que le zinc à doser se trouvait seul dans la solution. C'est un cas exceptionnel, et pratiquement ce métal doit être dosé en présence de quantités notables d'autres métaux, qu'il convient d'éliminer sans perte de zinc.

MARCHE NORMALE.

On acidule fortement la liqueur, puis on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite complètement l'argent, le plomb, le cuivre, le cadmium, l'étain.

Dans le liquide filtré on ajoute de l'ammoniaque et du chlorhydrate d'ammoniaque en excès, qui précipite l'alumine et le chrome, avec de l'oxyde de fer.

On filtre, et on verse du sulfhydrate d'ammoniaque qui donne un mélange des sulfures de zinc, fer, manganèse, nickel, cobalt (et de thallium et d'indium).

On redissout ce mélange dans l'acide sulfurique; puis, après avoir chassé par l'ébullition l'hydrogène sulfuré produit, on ajoute de l'acétate de baryte, qui transforme les sulfates en acétates. On filtre, et dans la solution des acétates on ajoute de l'acide acétique, puis on fait passer un courant d'acide sulfhydrique, qui précipite seulement le zinc (avec le thallium et l'indium) (1).

MÉTHODES PARTICULIÈRES.

Elles seront décrites avec le métal correspondant.

ESSAI DES MINERAIS DE ZINC.

Voie humide. — On dissout 0gr,5 à 1 gramme de minerai bien pulvérisé, dans l'acide chlorhydrique additionné d'acide nitrique. On évapore à siccité, pour rendre la silice insoluble : on reprend par 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et un peu d'eau, et on y dose le zinc comme il est dit plus haut.

Voie sèche. — Les procédés par voie sèche sont aujourd'hui à peu près abandonnés, car ils donnent des résultats peu exacts. Je me bornerai à indiquer sommairement deux d'entre eux.

1° On réduit par le charbon un poids connu de minerai et on volatilise le zinc mis en liberté.

Le minerai est d'abord pulvérisé, puis soumis à un grillage prolongé. Un poids déterminé est mélangé avec 25 ou 30 pour 100 de charbon, introduit dans un creuset de terre, puis chauffé au rouge blanc. Quand le zinc ne se dégage plus, on grille la scorie pour brûler le charbon excédant et peroxyder le fer. La perte de poids indique le poids d'oxyde de zinc qui se trouvait dans le minerai.

Si le minerai contient du silicate de zinc, il faut réduire par un mélange de charbon et de flux noir.

2° On fond un poids connu de minerai avec un mélange de charbon, de chaux et de cuivre métallique. La chaux s'unit à la silice, le zinc se dissout tout entier dans le cuivre, pour donner une sorte de laiton. La différence entre le poids du laiton formé et le poids du cuivre, donne le zinc. Il y a évidemment des pertes notables par volatilisation partielle du zinc (Berthier, *Traité des Essais*, II, 596).

(1) Le thallium et l'indium peuvent être aisément séparés du mélange des sulfures; on dissout ces derniers dans l'acide chlorhydrique, et on ajoute de l'iodure de potassium qui sépare le thallium (voy. ce métal). L'indium est séparé du zinc par l'ammoniaque en excès.

DOSAGE DU ZINC DANS LA POUDRE DE ZINC.

La valeur commerciale de la poudre de zinc, employée dans l'industrie comme réduction, dépend non pas de sa teneur totale en zinc, mais seulement de la quantité de zinc métallique qu'elle renferme. Pour l'évaluer, on a proposé deux méthodes : l'une, due à V. Drewsen, mesure directement le pouvoir réducteur de la substance; dans l'autre, on évalue la quantité d'hydrogène dégagé sous 'action des acides.

1° *Méthode de Drewsen.* — On fait digérer 1 gramme de poudre de zinc avec 100 centimètres cubes d'une liqueur titrée de bichromate de potasse (40 grammes par litre) ; on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique étendu, en agitant constamment. La poudre se dissout sans dégager d'hydrogène, mais en réduisant l'acide chromique, qui passe à l'état de sesquioxyde de chrome :

$$2CrO^3 + 3Zn = 3ZnO + Cr^2O^3.$$

Quand l'opération est terminée, on détermine la quantité d'acide chromique qui reste encore dans la liqueur, au moyen d'une solution titrée de sulfate ferreux (200 grammes de sel cristallisé par litre). On ajoute de cette solution, tant qu'une goutte donne une tache d'un beau bleu sur une assiette mouillée de ferricyanure de potassium (bien exempt de ferrocyanure).

Pour n centimètres cubes réduits (dans la liqueur chromique), il y avait $n \times 0,66113$ de zinc métallique dans 100 parties de poudre essayée (*Zeitsch. für an. Chem.*, XIX, 50).

2° *Méthode par l'hydrogène dégagé.* — F. Beilstein et L. Jawein mesurent directement en volumes la quantité d'hydrogène dégagé par l'action sur 1 gramme de poudre de zinc, de l'acide chlorhydrique étendu (*Deutsche chem. Gesell.*, XIII, 947).

Frésénius attaque par l'acide sulfurique étendu une certaine dose de poudre de zinc (par exemple 3 grammes), et, au lieu de mesurer le volume d'hydrogène dégagé, il le fait passer sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge. Le poids d'eau formé donne l'hydrogène, et par conséquent le zinc existant à l'état métallique dans le produit étudié.

100 grammes d'eau correspondent à 362^{gr},222 de zinc. La poudre à analyser est pesée, puis placée avec de l'eau dans un ballon de 100 centimètres cubes, dont le bouchon est traversé par un tube abducteur, ainsi que par la tige verticale d'une ampoule à robinet qui permet d'y faire tomber de l'acide sulfurique pur.

L'hydrogène dégagé, séché par une série d'appareils desséchants, arrive dans un tube rempli d'oxyde de cuivre et chauffé au rouge. L'eau formée est retenue par un tube à ponce sulfurique : au delà se trouve un tube à chlorure de calcium, dont le poids doit demeurer invariable. Quand l'opération est terminée, on

ouvre le robinet de l'ampoule, et au moyen d'un aspirateur placé à la fin de l'appareil, on fait passer un courant d'air, qui amène sur l'oxyde tout l'hydrogène qui remplit le ballon et les tubes. L'augmentation de poids du tube à ponce indique la quantité d'eau, et par suite le poids de zinc métallique (*Zeitschrift f. anal. Chem.*, XVII, 465; *Dinglers Pol. Journ.*, CCLXXX, 329).

BIBLIOGRAPHIE

RECHERCHE ET DOSAGE DU ZINC.

BALLING. — Dosage. *Manuel pratique de l'art de l'essayeur*. Trad. franç., 469, 463; *Chem. Zeit.*, 1881, 495, et 1882, 62.

F. BEILSTEIN et L. JAWEIN. — Dosage électrolytique. *Bull. Soc. chim.*, 1879, 446; Dosage de la poudre de zinc. *Deutsche chem. Gesell.*, XIII, 947.

BERTHIER. — *Traité des essais par la voie sèche*, II, 596.

CLASSEN et VON REIS. — Dosage électrolytique. *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVII, 336.

DEUS. — Dosage volumétrique. *Zeitschrift für an. Chem.*, IX, 465.

V. DREWSEN. — Essai des poudres de zinc. *Zeitsch. für an. Chem.*, XIX, 50.

FAHLBERG. — Dosage volumétrique. *Zeitsch. für an Chem.*, XIII, 379.

FRÉSÉNIUS.— Dosage et recherche. *Traité d'anal. qualit.*; *Traité d'anal. quantitative*, *passim*; *Journ. für prakt. Chemie*, LXXXII, 263; Essai des poudres de zinc. *Zeitsch. für anal. Chem.*, XVII, 465, et *Dinglers Pol. Journ.*, CCLXXX, 329.

GALETTI. — Dosage volumétrique. *Bull. Soc. chim.*, 1864, II, 83.

A. GUYARD. — Dosage. *Bull. Soc. chim.*, XVI, 261.

HAMPE. — Dosage. *Zeitschrift für das Berg'. Hütten. und Salinenwesen in Preuss. St.*, XXV, 266.

HENNINGER. — Dosage volumétrique. *Bull. Soc. chim.*, XVII, 112.

KUNZEL. — Dosage volumétrique. *Journ. für prakt. Chemie*, LXXXVIII, 486.

C. MANN. — Dosage volumétrique. *Zeitsch. für anal. Chemie*, XVIII, 162.

A. MILLOT. Dosage électrolytique. *Bull. de la Soc. chim.*, XXXII, 482, et XXXVII, 339.

CH. MOHR. — Dosage volumétrique. *Dinglers Polyt. Journ.*, CXLVII, 115.

FR. MOHR. — Dosage volumétrique. *Traité d'anal. par liqueurs titrées*, 2e édit. franç., *passim*.

H. REINHARD et R. IHLE. — Dosage électrolytique. *Bull. Soc. chim.*, XXXVII, 183.

RENARD. — Dosage volumétrique. *Comptes rendus*, XLVII, 450, et *Bull. Soc. chim.*, II, 473.

RICHE. — Dosage électrolytique. *Comptes rendus*, 1877, LXXXV, et *Ann. de chim. et de phys.* [5], XIII, 508.

SCHAFFNER. — Dosage volumétrique. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXIII, 410.

L. SCHNEIDER. — Dosage. *Œsterreich. Zeitsch. für Berg'. und Hütten.*, 1881, 523.

SCHOTT. — Dosage volumétrique. *Zeitsch. für an. Chem.*, 1871, 209.

SCHRŒDER. — Dosage volumétrique. *Berg'. und Hüttenmänn. Zeitung*, 1882, 4.

THUM. — Dosage volumétrique. *Berg'. und Hüttenmänn. Zeitung*, 1876, 225.

CADMIUM

PAR

M. Paul SABATIER
Professeur à la Faculté des sciences de Toulouse.

Cd = 56,1 = 2 vol.
Cd = 112,2 = 4 vol.

HISTORIQUE.

Le cadmium a été trouvé pour la première fois, pendant l'automne de 1817, par Stromeyer, dans certains échantillons d'oxyde de zinc, qu'il avait rencontrés en inspectant les pharmacies du Hanovre. Ces oxydes, dissous dans un acide, puis traités par l'hydrogène sulfuré, donnaient un précipité jaune, que plusieurs chimistes prirent pour du sulfure d'arsenic; les autorités prussiennes interdirent la vente de ces oxydes, qui provenaient de la fabrique de Schönebeck. Le propriétaire, Hermann, ému de cette interdiction, fit lui-même l'analyse de son oxyde, et découvrit ainsi, au lieu d'arsenic, un nouveau métal, qui n'était autre que le cadmium de Stromeyer, ainsi que le constata ce dernier sur un lingot envoyé par Hermann (1818).

Le nom du *cadmium*, donné par Stromeyer, lui vient de *cadmia fossilis*, nom sous lequel on désignait autrefois certains minerais de zinc.

ÉTAT NATUREL.

Le cadmium n'a jamais été signalé à l'état natif. On trouve quelquefois dans la nature du sulfure de cadmium cristallisé, ou *greenockite*, par exemple à Bishoptown (Écosse).

La plupart des minerais de zinc contiennent une certaine proportion de cadmium.

Stromeyer en trouva 2 à 3 pour 100 dans la blende radiée de Psibram.

Damour en a trouvé 1,136 pour 100 dans la blende de Nuissières; Stadler, seulement 0,13 à 0,21 pour 100 dans les blendes belges.

Le carbonate de zinc de Wiesloch en renferme 1,6 pour 100 (Blum).

On l'a signalé également dans les calamines de Freiberg, du Derbyshire, du Cumberland. Pourtant le cadmium manque parfois dans les minerais de zinc: Clarke n'en a pas trouvé dans le carbonate d'Holywell, ni dans la calamine de Hongrie.

On doit s'attendre à trouver du cadmium dans les produits de l'industrie du zinc. Le zinc du commerce en contient le plus souvent (voy. mon article sur le Zinc, p. 6). Les oxydes de zinc en renferment: c'est dans l'oxyde que Stromeyer trouva ce métal. Bunsen l'a signalé dans le sulfate de zinc du Harz. Les poussières d'oxydes qui se déposent dans les appareils de condensation des fours à zinc sont très riches en oxyde de cadmium, et contiennent 5 à 6 pour 100, parfois jusqu'à 11 pour 100 de cet oxyde (Mitscherlich).

Certaines houilles en renferment; la cendre d'une houille de Berwick a fourni à Richardson 1,42 pour 100 d'oxyde de cadmium (voy. *État naturel du zinc*, p. 3, note).

EXTRACTION.

Dans les usines à zinc qui emploient des minerais cadmifères, le cadmium est obtenu comme produit secondaire : presque tout le métal du commerce vient de la Silésie (voy. Métallurgie du zinc, *Encyclopédie chimique*, t. V).

Le minerai, grillé, pulvérisé, puis mélangé de charbon, étant soumis à la distillation dans les fours à zinc, le cadmium plus volatil passe tout d'abord et brûle partiellement à l'air avec les premières portions du zinc. Il se retrouve surtout dans les poussières brunes qui se déposent pendant les premières heures de chauffe, à l'extrémité des appareils de condensation. Ces poussières, formées principalement d'oxyde de zinc, doivent leur couleur à l'oxyde de cadmium qu'elles contiennent et dont la proportion varie de 2 à 11 pour 100.

Ces poussières cadmifères sont mélangées avec le quart de leur poids de charbon, et introduites dans des cylindres de terre ou de fonte, munis d'allonges coniques. La température étant portée au rouge vif, mais non au rouge blanc, le cadmium distille avec un peu de zinc; la majeure partie de ce dernier demeure non réduite dans les moufles.

L'alliage de cadmium et de zinc, et les oxydes condensés dans les allonges, sont soumis à une nouvelle distillation identique, par une température modérée, qui donne des produits encore plus riches en cadmium. Après plusieurs opérations semblables, on arrive au métal à peu près pur. Il doit être malléable : de petites quantités de zinc le rendent cassant. Le cadmium ainsi obtenu est coulé dans une lingotière et livré au commerce sous forme de petits cylindres.

PRÉPARATION DU CADMIUM PUR.

Le cadmium du commerce contient une certaine dose de zinc, ainsi que de petites quantités de cuivre.

Pour obtenir le métal pur, on dissout le cadmium brut dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique étendus, et on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le cadmium à l'état de sulfure, ainsi que le cuivre et un peu de zinc.

Le sulfure bien lavé est dissous dans l'acide chlorhydrique ; dans la solution on ajoute un excès de carbonate d'ammoniaque : le carbonate de cadmium insoluble se précipite, tandis que ceux de cuivre et de zinc demeurent dissous. Le carbonate est lavé, séché, calciné, puis chauffé avec du charbon dans une cornue de porcelaine : le cadmium distille au rouge.

Quelques chimistes ont préparé le cadmium pur en dissolvant l'alliage de cadmium et de zinc dans un acide étendu, et précipitant de cette liqueur le cadmium par du zinc métallique. Mais la mousse métallique ainsi obtenue retient toujours du zinc, qu'il est difficile d'éliminer par une seule distillation.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU CADMIUM.

Le cadmium est un métal blanc, dont la couleur est intermédiaire entre celle du zinc et celle de l'étain, quoique plus voisine de celle-ci. Sa surface, brillante quand elle est fraîchement décapée, se recouvre dans l'air humide d'une couche adhérente d'oxyde, qui ternit son éclat.

Cristallisation. — La structure du cadmium est assez compacte, bien que la cassure soit un peu cristalline. On l'obtient nettement cristallin par la distillation. Rose a considéré comme des accolements irréguliers d'octaèdres, les cristaux ainsi obtenus (*Ann. de Pogg.* LXXXV, 293).

En faisant cette distillation au rouge sombre dans un courant d'hydrogène, H. Kœmmerer a obtenu des cristaux isolés très nets, atteignant 6 à 8 millimètres de long. Ces cristaux, très brillants, sont d'un blanc d'argent ; ils paraissent dériver du système cubique et présentent principalement les faces de l'octaèdre a^1 et du dodécaèdre b^1. La distillation peut se faire dans un tube de verre peu fusible (*Ber. Deutsche chem. Gesell.*, 1874, 1724).

Élasticité. — Le cadmium est un métal tendre, quoique plus dur que l'étain. Il se laisse facilement rayer par le calcaire ; il graisse les limes et donne sur le papier une trace grise. On peut le courber sans difficulté, et il produit alors un *cri*, semblable à celui de l'étain.

Il est très malléable et peut facilement être réduit en feuilles minces ou étiré en fils.

Voici les coefficients d'élasticité déterminés par Wertheim :

	Par les vibrations longitudinales.	Par les vibrations transversales.
	—	—
Cadmium étiré.........	6090,3	5424
Cadmium recuit.	4241,0	5213

La résistance à la rupture a été aussi mesurée par Wertheim. Pour un fil cylindrique de 1 millimètre de diamètre, elle se produit pour une charge de :

	kil
Cadmium étiré (traction lente).................	2,24
Cadmium recuit (traction brusque à froid)........	4,81
— (traction brusque à 100°).........	2,60

Densité et dilatation. — La densité du cadmium solide est :

Métal fondu............	8,604 (Stromeyer),
—	8,635 (Karsten),
—	8,67 (Children),
—	8,68 (Herapath),
—	8,546 (Schrœder),
—	8,655 (Mathiessen, à 10°,5),
Métal martelé...........	8,694 (Stromeyer),
—	8,667 (Schrœder),
Métal étiré	8,665 (Wertheim),
Métal recuit............	8,520 (id.).

D'après Fizeau (*Comptes rendus*, LXVIII, 1125), le coefficient de dilatation linéaire est à 40 degrés pour le cadmium distillé (poudre comprimée) :

0,00003069.

L'allongement de l'unité de longueur pour un échauffement de 0 à 100 degrés est :

d'après Fizeau............	0,003102,
d'après Calvert et Johnson..	0,003323.

La dilatation cubique a été étudiée par Mathiessen, qui a trouvé :

$$V_t = V_o (1 + 0{,}00008078.t + 0{,}00000014.t^2).$$

L'unité de volume prise à zéro devient à 100 degrés :

1,009478.

Chaleur spécifique. — La chaleur spécifique du cadmium solide est :

0,05669 d'après Regnault,
0.0548 d'après Bunsen.

Pour un équivalent Cd = 56, elle est donc de 3,19 (Regnault).

Fusion. — Le point de fusion du cadmium est :

320°.......... (Rudberg, Person, Von Riemsdick),
315°.......... (Wood),
310 à 320°..... (Nies et Winkelmann).

Sa chaleur de fusion est, d'après Person :

$13^{Cal},6$,

ou pour 1 équivalent Cd = 56 :

$0^{Cal},762$.

La densité du cadmium fondu s'accroît un peu au moment de la fusion ; mais cet accroissement est beaucoup plus faible que pour le zinc et à peine sensible (Nies et Winkelmann).

La tension superficielle du cadmium fondu est, d'après Quincke, de 70,65. On en déduit pour son coefficient capillaire 16,84, voisin de celui de l'étain et du platine (1).

Vaporisation. — D'après E. Demarçay (*Comptes rendus*, XCV, 1882, 183), le cadmium émet des vapeurs dès l'état solide. Sa vaporisation peut être constatée dans le vide à 160 degrés : sur une paroi maintenue froide, il se forme un sublimé métallique. A 180 degrés, ce dépôt atteint 1 décigramme au bout de vingt heures.

La volatilisation devient très nette peu au-dessus du point de fusion (von Riemsdick) : à 440 degrés, dans un courant d'hydrogène, la distillation peut se produire.

L'ébullition sous la pression normale n'est atteinte que bien au-dessus de ces températures. Le point d'ébullition est :

720° (Becquerel),
772° (Carnelley),
815° (Deville et Troost) (2).

(1) Le coefficient capillaire $\frac{2f}{d}$ est la valeur de hr pour l'ascension du liquide dans des tubes très étroits.

(2) Le nombre 860 admis tout d'abord, d'après Sainte-Claire Deville et Troost, par la plupart des chimistes, est beaucoup trop fort (*Comptes rendus*, 1880, XC, 773).

Les vapeurs de cadmium sont d'une couleur jaune orangé ; elles ont, d'après Wood, une odeur désagréable, produisent sur les lèvres une sensation douceâtre et styptique, en même temps qu'une saveur persistante de laiton dans l'arrière-bouche. Elles occasionnent en même temps des maux de tête, de l'oppression et des nausées.

La densité de la vapeur du cadmium est, d'après Sainte-Claire Deville et Troost, vers 1000 degrés, égale à :

$$3,94,$$

ou égale à 56,9 par rapport à l'hydrogène.

1 équivalent de cadmium $Cd = 56$ occupe le même volume que 1 d'hydrogène.

L'équivalent en volume est donc égal à 2.

Conductibilité. — D'après Calvert et Johnson, la conductibilité calorifique du cadmium est égale à 57,7, celle de l'argent étant supposée égale à 100.

La résistance électrique du cadmium est, d'après Mathiessen, égale à 6760 C. G. S. pour une barre de 1 centimètre de long et de 1 centimètre carré de section.

Elle croît avec la température, à peu près comme celle du zinc.

La résistance croît brusquement au moment de la fusion. D'après de La Rive, la valeur devient sensiblement double, puis la résistance du liquide continue à croître avec la température (*Comptes rendus*, LVII, 698).

Force électromotrice. — Le cadmium se place à côté du zinc dans la chaîne des métaux : il le sépare du fer et des métaux proprement dits (voy. *Propriétés physiques du zinc*).

Le cadmium est diamagnétique, d'après Faraday (*Philos. Transact.*, 1846, 41).

Spectre du cadmium. — Le spectre d'émission du cadmium sera décrit à propos des caractères généraux de ses sels.

Le spectre d'absorption de la vapeur de cadmium a été étudié par J.-N. Lockyer et W.-Ch. Roberts (*Roy. Soc. Proced.*, XXII, 374, et XXIII, 344). La vapeur de cadmium donne une bande d'absorption très nette dans le bleu, une bande faible dans le rouge, cette dernière disparaissant quand la température s'abaisse.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU CADMIUM.

Les propriétés chimiques du cadmium le rapprochent étroitement du zinc, dont il forme dans les minerais le satellite ordinaire. Mais les sels de cadmium sont un peu plus forts que ceux de zinc, et donnent moins aisément des sels basiques.

Le cadmium se combine facilement avec les métalloïdes électro-négatifs. Le tableau suivant indique les chaleurs dégagées dans plusieurs de ces réactions :

	Composants.	Équivalents.	Chaleur dégagée.
	—	—	—
			Cal.
Oxyde.................	Cd + O	64	+ 33,2
Chlorure anhydre.......	Cd + Cl	91,5	+ 46,6
— dissous........	id.	»	+ 48,1
Bromure anhydre.......	Cd + Br *liq.*	136	+ 38,1
— dissous........	id.	»	+ 38,5
Iodure anhydre.........	Cd + I *sol.*	183	+ 22,5
— dissous..........	id.	»	+ 22,0
Cyanure anhydre.......	Cd + Cy	82	+ 20,0
Sulfure précipité.......	Cd + S + Aq	»	+ 17,0

Ces nombres sont dus à Thomsen, sauf les deux derniers qui ont été donnés, le cyanure par Joannis, le sulfure par M. Berthelot. Ils se rapportent aux composants pris dans leur état à 15 degrés.

Ce tableau montre que les affinités du cadmium sont moindres que celles du zinc, mais varient dans le même ordre.

Action de l'oxygène sec. — Le cadmium ne s'altère pas sensiblement dans l'oxygène ou dans l'air secs à la température ordinaire.

Le métal chauffé s'oxyde à l'air et brûle avec flamme en produisant des fumées jaunes ou brunâtres d'oxyde.

Action des métalloïdes. — Le *soufre* se combine au cadmium quand on les chauffe ensemble, mais la formation du sulfure n'est que superficielle et ne se poursuit pas, par défaut de contact.

Le *sélénium* en vapeur donne avec le métal chauffé une vive incandescence, due à la production de séléniure jaune (Little).

Le *tellure* et le cadmium s'unissent à 500 degrés avec un faible dégagement de chaleur (Margottet).

Le *chlore* donne immédiatement du chlorure, qui se sublime au rouge en paillettes nacrées.

Le *brome*, qui ne produit à froid qu'une attaque superficielle, réagit aisément sur le métal chauffé au rouge sombre en dégageant du bromure volatil.

L'*iode* donne également avec le cadmium chaud une réaction immédiate.

Les vapeurs de *phosphore* s'unissent facilement au cadmium maintenu au rouge sombre : il ne se produit pas d'incandescence.

Avec l'*arsenic*, le métal donne des arséniures assez mal définis.

Action sur les corps composés. — Le cadmium jouira, comme le zinc, de propriétés réductrices, mais à un degré moindre, puisque ses affinités sont plus faibles.

L'*eau* ne sera pas, dans les conditions normales, décomposée par le cadmium

métallique. En effet, d'après les données thermo-chimiques inscrites un peu plus haut, la réaction :

$$HO + Cd = CdO + H,$$

absorberait (eau liquide) $1^{Cal},3$. Elle serait donc endothermique, et exigera pour se produire un travail, faible il est vrai.

Le cadmium paraît se conserver sans altération dans l'eau bouillie, même à chaud. Au contraire, son oxyde est réduit aisément par l'hydrogène à la température de 400 degrés. Il faut arriver jusqu'au rouge pour produire l'effet inverse : c'est ainsi que Regnault a obtenu de l'oxyde en dirigeant des vapeurs de cadmium et d'eau dans un tube fortement chauffé (*Ann. de chim. et de phys.*, 2ᵉ sér., LXII, 351).

L'*air humide* privé d'acide carbonique altère peu le cadmium. Pourtant sous l'eau aérée, dépourvue d'acide carbonique, il se recouvre d'une couche blanche pulvérulente d'oxyde hydraté (Bonsdorff, *Ann. de Pogg.*, XLII, 336).

Dans l'air humide chargé d'acide carbonique, il se recouvre d'un enduit grisâtre, qui contient de l'acide carbonique (Bonsdorff).

Les *acides étendus*, chlorhydrique, sulfurique, acétique, fluorhydrique, etc., dissolvent le cadmium avec un dégagement lent d'hydrogène.

Il se dissout rapidement dans l'*acide azotique* chaud, avec production de bioxyde et protoxyde d'azote.

Il attaque la solution aqueuse d'*acide sulfureux* en donnant de l'hyposulfite, du sulfite, du trithionate et du sulfure (P. Schweitzer, *Chem. News*, XXIII, 293). D'après E. Willm (*Diction. de Würtz, supplém.*, 386), il se forme aussi de l'hydrosulfite de cadmium.

Exposé à l'air sous de l'eau chargée d'un peu d'alcali, le métal devient gris noirâtre, jaune après dessiccation, et l'eau contient des traces d'oxyde cadmique (Vogel, *Journ. für prakt. Chem.*, XIV, 107).

USAGES DU CADMIUM.

Le cadmium est un métal rare, qui, ne possédant aucune qualité spéciale, n'a reçu aucune application pratique dans les usages domestiques.

Le seul usage que l'on puisse signaler est celui que H. Sainte-Claire Deville et Troost ont fait de sa vapeur, à la température d'ébullition, pour prendre les densités de vapeur de substances peu volatiles et pour étudier la marche des phénomènes de dissociation à une température élevée et constante (voy. ci-dessus).

Les dentistes se servent quelquefois, pour le plombage des dents cariées, d'un amalgame mixte d'étain et de cadmium.

ÉQUIVALENT ET POIDS ATOMIQUE.

Stromeyer détermina l'équivalent du cadmium en cherchant la composition de l'oxyde et du chlorure anhydres. Le chlorure donna 56,44.

L'oxyde donna 55,75 (l'équivalent de l'oxygène étant 8).

Von Hauer s'est servi de la transformation du sulfate anhydre en sulfure par l'hydrogène sulfuré. La moyenne de trois déterminations fut 55,999 (*Wien Akad. Ber.*, XXV, 118).

Dumas, par la recherche du chlore contenu dans le chlorure fondu, a trouvé, comme moyenne de six expériences, 56,12 (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e sér., LV, 129).

Lennssen s'est servi de l'oxalate anhydre; du poids d'oxyde contenu dans le sel, il a déduit le nombre 56,026 (*Journ. für prakt. Chem.*, LXXIX, 281).

Récemment J.-P. Cooke a trouvé, à partir du bromure, que l'équivalent est 56,155 (*Chem. News*, 1881, XLIV, 268).

Nous résumons dans le tableau suivant les divers résultats obtenus :

Stromeyer	56,44
Id.	55,75
Von Hauer	56,00
Dumas	56,12
Lennssen	56,026
Cooke	56,155.

Nous adopterons pour l'équivalent :

56,1.

(Pratiquement, ce sera 56.)

Le poids atomique du cadmium aurait une valeur double et serait :

112,2.

BIBLIOGRAPHIE

CADMIUM, ÉTAT NATUREL, EXTRACTION.

BLUM. — État naturel. *Jahrb. Min.*, 1858, 289. — *Jahresber.*, 1858, 734.
BUNSEN. — État naturel. *Jahresber.*, 1865, 212.
CLARKE. — État naturel. *Ann. Philos.*, XV, 272, et XVIII, 123.
HERAPATH. — Préparation. *Ann. of Philos.*, XXI, 217.
HERMANN. — État naturel, extraction. *Gilb. Ann.*, LIX, 95.
HOLLUNDER. — Extraction. *Kastn. Arch.*, XII, 145.
JOHN. — Extraction. *Berlin. Jahrbuch.*, 1819, 245, et 1820, 365.
RICHARDSON. — Houille cadmifère. *Jahresber.*, 1847-48, 1120.
STADLER. — État naturel. *Journ. für prakt. Chem.*, XCI, 359.
STROMEYER. — État naturel, extraction. *Schweiggers. Journ. für Chem.*, XXII, 362.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU CADMIUM.

CALVERT et JOHNSON. — Dilatation. *Chem. News*, 111.
E. DEMARÇAY. — Volatilisation du cadmium solide. *Comptes rendus*, 1882, XCV, 183.
FARADAY. — Diamagnétisme. *Philos. Transact.*, 1846, 41.
FIZEAU. — Dilatation. *Comptes rendus*, LXVIII, 1125.
H. KŒMMERER. Cristallisation. *Deutsche chem. Gesell.*, 1874, 1724.
N. LOCKYER. — Spectre d'absorption. *Roy. Soc. Proc.*, XXII, 374.
N. LOCKYER et W.-CH. ROBERTS. — Spectre d'absorption. *Roy. Soc. Proc.*, XXIII, 344.
MATTHIESSEN. — Dilatation. *Ann. de Pogg.*, CXXX, 50.
F. NIES et A. WINKELMANN. — Densité du cadmium fondu. *Ann. de Pogg.* (N.-F.), 1881, XIII, 43.
PERSON. — Chaleur de fusion. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXIV, 275.
G. QUINCKE. — Capillarité du cadmium fondu. *Ann. de Pogg.*, CXXXV, 642.
L. DE LA RIVE. — Résistance du cadmium liquide. *Comptes rendus*, 1863, LVII, 698.
RIEMSDYK (VON). — Point de fusion. *Chem. News*, XX, 32.
ROSE. — Cristallisation. *Ann. de Pogg.*, LXXXV, 293.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et L. TROOST. — Densité de vapeur. *Ann. de chim. et de phys.* [3], 1863, LVIII, 357. — Température d'ébullition. *Comptes rendus*, 1880, XC, 773.
B. WOOD. — Vapeurs de cadmium. *Chem. News*, 1862, VI, 135.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES, ÉQUIVALENT DU CADMIUM.

BONSDORFF. — Action de l'air. *Ann. de Pogg.*, XLII, 336.
J.-P. COOKE. — Équivalent. *Chem. News*, 1881, XLIV, 268.
DUMAS. — Équivalent. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LV, 129.
HAUER (VON). — Équivalent. *Wien Akad. Ber.*, XXV, 118.
LENNSSEN. — Équivalent. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXIX, 281.
LITTLE. — Action du sélénium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CII, 211.
REGNAULT. — Action de la vapeur d'eau au rouge. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXII, 351.
P. SCHWEITZER. — Action de l'acide sulfureux aqueux. *Chem. News*, XXIII, 293.
VOGEL. — Action de l'eau alcaline. *Journ. für prakt. Chem.*, CXIV, 107.
E. WILLM. — Action de l'acide sulfureux. *Dictionn. Würtz, suppl.*, 386.

OXYDES DE CADMIUM.

Le cadmium forme avec l'oxygène un oxyde bien défini CdO.

Quelques chimistes ont admis en outre l'existence d'un sous-oxyde dont la formule serait Cd^2O.

L'oxyde de cadmium donne un hydrate CdO,HO.

Il paraît se combiner à la potasse et à la soude pour donner des oxydes doubles.

SOUS-OXYDE DE CADMIUM.

$Cd^2O = 120$
$Cd^2O = 240$

Le cadmium abandonné dans l'air humide à la température ordinaire se recouvre lentement d'un enduit grisâtre, qui soumis à l'analyse, paraît formé d'un sous-oxyde, mais qui n'est peut-être qu'un mélange d'oxyde et de métal.

D'après Marchand, si l'on chauffe vers 350 degrés dans une cornue de l'oxalate de cadmium, il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique et du formène, et il reste une poudre verte qui ne cède pas de métal au mercure. Cette poudre, chauffée au contact de l'air, s'enflamme et brûle avec éclat en produisant des fumées brunes d'oxyde et laissant un mélange jaunâtre partiellement fondu d'oxyde et de métal. Traitée par l'acide sulfurique étendu, elle lui cède de l'oxyde, et il reste du cadmium inattaqué. L'acide azotique la dissout avec production de nitrate.

Marchand lui a assigné la formule Cd^2O.

		Calculé.	Trouvé.
2Cd.............	= 112	93,3	92,9
O...............	= 8	6,7	»
Cd^2O...........	= 120	100,0	»

D'après Vogel (*Journal de pharm. et de chim.* [3], XXVIII, 356), cette poudre verte n'a pas une composition constante. C'est un simple mélange d'oxyde CdO et de métal, d'autant plus riche en oxyde que la décomposition de l'oxalate a été faite à plus basse température. L'acide acétique y dissout tout l'oxyde, et il reste de petites sphères métalliques microscopiques, formées sans aucun doute pendant la chauffe du sel.

OXYDE DE CADMIUM.

CdO = 64
CdO = 128

Préparation. — 1° On obtient de l'oxyde de cadmium amorphe en calcinant

le cadmium au contact de l'air. Le métal brûle avec une flamme brune, en donnant des fumées d'oxyde d'un jaune orangé ou brunâtre.

2° On prépare également un oxyde amorphe, jaune orangé, en calcinant au rouge sombre l'oxyde hydraté ou le carbonate de cadmium.

3° Il se forme de l'oxyde cristallisé en petites aiguilles d'un noir bleuté, quand on calcine au rouge l'azotate (Schüler, von Hauer, Ditte).

4° On peut obtenir l'oxyde cristallisé, en sublimant l'oxyde amorphe dans une atmosphère oxydante à très haute température.

En chauffant pendant plusieurs heures au rouge blanc de l'oxyde amorphe dans un courant lent d'oxygène, Sidot a obtenu des cristaux rouge foncé d'apparence cubique (*Comptes rendus*, LXIX, 201).

C'est à une formation du même ordre qu'il faut rattacher les cristaux aciculaires pourpres obtenus par Hérapath en sublimant le cadmium dans un tube qui renfermait de l'air (*Ann. Philos.*, XIX, 435), et aussi les cristaux cubiques trouvés par Werther dans un four à zinc de la Silésie (*Journ. für prakt. chemie*, LV, 118).

Composition. — L'oxyde de cadmium est représenté par la formule CdO. Je citerai l'analyse de Stromeyer :

		Calculé.	Trouvé.
Cd .... =	56	87.5	87,45
O.............. =	8	12,5	12,55
CdO....... .... =	64	100,0	100,00

Propriétés physiques. — L'oxyde de cadmium amorphe est une poudre d'un jaune plus ou moins foncé, dont la densité est, d'après Karsten, égale à 6,95.

L'oxyde cristallisé se présente, selon le mode de préparation (voyez ci-dessus), sous des aspects assez variables. Ce sont de petites aiguilles brillantes noires (Ditte), ou des aiguilles pourpres, opaques, disposées en groupes radiés (Hérapath), ou des cristaux rouges d'aspect cubique (Sidot).

La poudre cristalline préparée par forte calcination du nitrate paraissait constituée par de petits octaèdres réguliers, d'un noir bleu (Schüler).

Les cristaux, décrits par Werther, étaient formés par l'octaèdre régulier a^1, modifiés par les faces p, a^2, b^1.

La densité assignée à ces derniers est 8,111.

D'après Ditte, la transformation de l'oxyde amorphe en oxyde cristallisé dégage par équivalent CdO = 64 :

$$+ 0^{Cal},27.$$

L'oxyde de cadmium fond et se volatilise au rouge vif. Il est insoluble dans l'eau.

Propriétés chimiques. — L'oxyde anhydre de cadmium est formé à partir des éléments, oxygène et métal, avec un dégagement de chaleur évalué par Thomsen. Pour 1 équivalent $CdO = 64$, c'est :

$$+ 33^{Cal},2.$$

L'*hydrogène* réduit facilement l'oxyde de cadmium à 400 degrés (Ditte). Dans ces conditions l'oxyde de zinc n'est nullement réduit, et on peut séparer ainsi les deux métaux du mélange des oxydes, en le chauffant au rouge sombre dans un tube de verre : le cadmium seul distille et se sublime dans les parties froides du tube.

Le *soufre*, chauffé avec l'oxyde de cadmium, donne de l'acide sulfureux et du sulfure métallique.

Le *chlore* sec l'attaque au rouge en donnant du chlorure volatil (Weber, *Ann. de Pogg.*, CXII, 619).

Les vapeurs de *phosphore* dirigées sur l'oxyde au rouge sombre donnent, d'après Renault, un mélange de phosphures Cd^3Ph, CdPh.

Le *charbon* réduit facilement l'oxyde de cadmium.

Les acides le dissolvent aisément en donnant des sels.

Il se dissout bien dans l'ammoniaque aqueuse, mais non dans les solutions de potasse ou de soude. Les hydrates de potasse ou de soude fondus dissolvent facilement l'oxyde de cadmium (Meunier).

Le carbonate d'ammoniaque paraît en dissoudre une certaine quantité (Hérapath, Clarke).

HYDRATE D'OXYDE DE CADMIUM.

$$CdO,HO = 73$$
$$CdH^2O^2 = 146$$

1° On obtient l'oxyde de cadmium hydraté blanc gélatineux en ajoutant à la dissolution d'un sel de cadmium un excès de potasse ou de soude. Si les liqueurs ne sont pas très étendues, l'hydrate est mêlé d'un peu de sel basique (Schaffner, *Ann. Pharm.*, LI, 168).

2° D'après Nicklès, le cadmium abandonné dans la solution aqueuse d'ammoniaque au contact de fer ou de cuivre, se recouvre d'un dépôt mamelonné légèrement cristallin d'oxyde hydraté (il retient peut-être de l'ammoniaque).

L'hydrate d'oxyde de cadmium, desséché à froid, paraît contenir CdO,HO.

		Calculé.	Schaffner.
CdO............	= 64	87,67	»
HO.............	= 9	12,33	12,71
CdO,HO.........	= 73	100,00	»

L'hydrate d'oxyde de cadmium, chauffé à 300 degrés, perd toute son eau (Rose) et se transforme en oxyde brun anhydre.

Il absorbe facilement l'acide carbonique de l'air; il se dissout bien dans les acides et dans l'ammoniaque.

Cette solution ammoniacale, abandonnée à l'évaporation, fournit de nouveau l'hydrate blanc gélatineux (Stromeyer). La potasse y précipite totalement l'hydrate, d'après Wackenroder (*Ann. der Chem. und Pharm.*, XLI, 319).

OXYDE DOUBLE DE CADMIUM ET DE POTASSIUM.

L'oxyde de cadmium est insoluble dans la solution de potasse caustique, mais il se dissout bien dans la potasse fondue, en donnant une matière grise (St. Meunier, *Comptes rendus*, LX, 1865, 557).

D'après le même chimiste, on peut obtenir une combinaison de l'oxyde métallique avec la potasse, en procédant comme il suit. Dans l'alcali fondu, on ajoute jusqu'à saturation, de l'oxyde de cadmium; puis dans la masse maintenue en fusion on ajoute peu à peu une lessive froide de potasse, jusqu'à ce que le précipité blanc, qui se forme à chaque addition, ne se redissolve plus facilement. La masse, refroidie lentement, est presque entièrement formée de petits cristaux d'hydrate de potasse. Ceux-ci, dissous dans l'eau, abandonnent des paillettes miroitantes et nacrées, insolubles, qui apparaissent au microscope sous forme de tables incolores et transparentes, qui contiennent de l'oxyde de cadmium, de la potasse et de l'eau, et que l'auteur regarde comme un cadmiate de potasse, analogue au zincate.

Le contact prolongé de l'eau transforme ces lamelles en oxyde hydraté de cadmium. L'analyse de ce corps n'a pas été effectuée (*Comptes rendus*, LXIII, 1866, 330).

L'hydrate de soude fondu dissout également l'oxyde de cadmium.

SULFURE DE CADMIUM.

$$CdS = 72$$
$$CdS = 144$$

État naturel. — Le sulfure de cadmium se trouve dans la nature sous le nom de *greenockite*. La plupart des échantillons de ce minéral assez rare proviennent de Bishoptown (Écosse) : les cristaux y sont engagés dans la prehnite qui remplit les cavités d'un amygdaloïde.

Préparation du sulfure amorphe. — 1° On ne parvient pas aisément à préparer le sulfure, en chauffant un mélange de cadmium et de soufre : la combinaison se produit, mais est limitée par la formation d'une couche protectrice de composé.

2° On obtient du sulfure en calcinant l'oxyde avec du soufre.

3° Les sels de cadmium donnent, avec l'acide sulfhydrique ou les sulfures alcalins, un précipité floconneux jaune de sulfure, sans doute hydraté.

4° On forme du sulfure de cadmium quand on chauffe en tube scellé à 200 degrés du métal avec une solution aqueuse d'acide sulfureux (Geitner, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXIX, 350).

Préparation du sulfure cristallisé. — On obtient le sulfure de cadmium à l'état cristallin toutes les fois qu'on le produit lentement à température élevée. Plusieurs méthodes ont été indiquées :

1° Le sulfure amorphe, chauffé jusqu'au rouge vif, fond et cristallise par refroidissement en lamelles micacées translucides jaune-citron.

Schüler a obtenu des cristaux microscopiques de sulfure en fondant pendant une heure du sulfure précipité bien sec avec 5 parties de carbonate de potasse et 5 parties de soufre, puis lavant la masse refroidie (1) (*Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVII, 34).

2° Le sulfure artificiel amorphe, chauffé fortement dans une atmosphère d'hydrogène sec, donne dans les parties plus froides du tube des cristaux identiques à la greenockite naturelle (H. Sainte-Claire Deville et L. Troost, *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 118) (2).

3° On a du sulfure cristallisé quand on calcine l'oxyde de cadmium dans la vapeur de soufre à une température très élevée (Sidot, *Comptes rendus*, LXII, 999).

4° On peut le préparer en faisant passer de l'acide sulfhydrique sec sur du chlorure de cadmium chauffé au rouge blanc (Durocher, *Comptes rendus*, XXXII, 823).

5° On peut le produire en fondant ensemble parties égales de sulfate de cadmium, de fluorure de calcium et de sulfure de baryum (Deville et Troost, *Comptes rendus*, LII, 1304).

Composition. — Voici quelques analyses de sulfures de cadmium naturel et artificiels :

	Calculé.	Greenockite (3) (Thomson).	Amorphe (Stromeyer).	Cristallisé (Schüler).
Cd............ = 56	77,77	77,6	78,02	77,9
S............. = 16	22,23	22,4	21,98	»
CdS.......... = 72	100,00	100,0	100,00	»

Propriétés physiques. — Le sulfure de cadmium précipité est une poudre jaune vif ; lorsqu'on le chauffe, sa couleur se fonce, il devient rouge cramoisi, puis reprend sa belle teinte jaune en se refroidissant.

La greenockite, ainsi que le sulfure cristallisé artificiel, est jaune de miel,

(1) Schneider a vérifié ces résultats (*Ann. de Pogg.*, CXLIX, 391).

(2) Voy. *Préparation de la wurtzite cristallisée* (article ZINC, p. 57).

(3) La greenockite contient d'ordinaire des traces de fer.

à demi transparente; elle possède un état vitreux. Sa poussière est jaune orangé, parfois rouge-brique. Dureté : 3 à 3,5.

Les cristaux sont des prismes hexagonaux réguliers m, terminés par des pyramides b^1, b^2, $b^{1/2}$, $b^{1/4}$ (fig. 27).

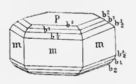


Fig. 27.

Angles observés :

$p : b^1$.......... $= 136° 25'$
$p : b^2$.......... $= 154° 32'$
$p : b^{1/2}$......... $= 117° 42'$

Clivage net selon p.

Ils sont isomorphes avec la wurtzite.

Les cristaux de greenockite présentent d'ordinaire une hémiédrie remarquable, le prisme m étant terminé d'un côté par $b^{1/4}$, $b^{1/2}$, b^1, b^2, p; de l'autre, seulement par la base p.

Les cristaux artificiels sont holoèdres.

Le poids spécifique du sulfure de cadmium est :

Greenockite.........	4,8	(Brooke),
—	4,9	(Breithaupt),
Cristallisé...........	4,5	(Schüler).

D'après Stromeyer, il n'est pas volatil, mais il fond au rouge et peut cristalliser par refroidissement.

Propriétés chimiques. — Le sulfure de cadmium est formé avec dégagement de chaleur à partir des éléments.

Thomsen a trouvé pour le sulfure précipité, que :

$$\text{Cd} + \text{S } \textit{sol.} + \text{eau } \textit{liq.} = \text{CdS } \textit{précip.},$$

dégage pour 1 équivalent :

$$+ 17^{\text{Cal}},0.$$

Au rouge, il s'altère peu dans un courant de vapeur d'eau; mais au rouge blanc il s'y transforme en oxyde (Regnault).

Il se dissout difficilement, même à chaud, dans les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique étendus. Mais l'acide chlorhydrique concentré, même froid, l'attaque promptement avec dégagement d'hydrogène sulfuré. On peut le dissoudre aussi dans l'acide sulfurique bouillant étendu de cinq fois son poids d'eau (Hoffmann).

Il est peu soluble dans l'ammoniaque (Wackenroder), et ne se dissout pas, même à l'ébullition, dans la plupart des sels ammoniacaux (Ph. de Clermont). Pourtant il est légèrement soluble, surtout vers 60 degrés, dans le sulfure d'ammonium, qui peut en prendre ainsi environ 2 grammes par litre. La liqueur chaude saturée, refroidie lentement à l'abri de l'air, abandonne de petits cristaux translucides de sulfure de cadmium. Sa solubilité est d'ailleurs à peu près nulle, même à chaud, dans les sulfures de potassium et de sodium (Ditte, *Comptes rendus*, LXXXV, 402).

Usages. — La belle couleur jaune du sulfure de cadmium précipité le fait employer en peinture sous le nom de *jaune de cadmium* ou *jaune brillant*. On le prépare souvent directement à partir des blendes cadmifères, qui sont soumises au grillage : le cadmium passe alors à l'état de sulfate, qu'on enlève par un lavage méthodique. Dans la liqueur obtenue, il suffit de faire passer de l'acide sulfhydrique pour précipiter le sulfure jaune.

SULFOARSÉNIURES DE CADMIUM.

Trisulfoarséniure. — Il forme, d'après Berzelius, un précipité jaune pâle, qui devient d'un beau jaune-orange en se desséchant. On l'obtient en traitant un sel de cadmium par une solution saturée de trisulfure d'arsenic dans le sulfure d'ammonium. Il fond à demi par l'action de la chaleur, et abandonne à la distillation une partie de l'orpiment qu'il contient : il reste une substance grise, boursouflée, douée de l'éclat métallique, qui donne une poudre jaune foncé, et qui, contenant à la fois de l'arsenic, du soufre et du cadmium, doit être considérée comme une combinaison du sulfure métallique avec un peu de sulfure d'arsenic (Berzelius, *Ann. de Pogg.*, VII, 146).

Pentasulfoarséniure. — Le pentasulfoarséniure de sodium donne avec les sels de cadmium un précipité jaune clair (Berzelius, *loc. cit.*, 146).

SULFOCARBONATE DE CADMIUM.

C'est, d'après Berzelius, un précipité d'un beau jaune-citron, qui est soluble dans l'eau, puisque la liqueur surnageante est jaune, même quand elle contient un excès de sel de cadmium.

SULFURE DOUBLE DE CADMIUM ET DE SODIUM.

$3\,CdS,NaS = 255.$

Préparation. — On fond ensemble pendant huit à dix minutes :

1 partie de sulfure de cadmium,
12 parties de soufre,
12 parties de carbonate de soude.

La masse refroidie, reprise par l'eau, laisse une poudre cristalline jaune, qui contient le composé 3 CdS,NaS, souillé de sulfure de sodium et de sulfate de soude.

La purification est difficile, car la matière se détruit peu à peu au contact de l'eau en perdant du sulfure alcalin : la décomposition finit par être totale.

Il vaut mieux se servir d'un mélange à parties égales d'eau et d'alcool absolu ; mais alors on ne peut plus dissoudre le sulfate de soude. On n'obtient donc qu'un mélange du sulfure double et de sulfate de soude : l'analyse suivante a été déduite indirectement de l'analyse du mélange :

		Calculé.	Schneider.
Na	= 23	9,02	8,33
3 Cd	= 168	65,88	65,02
4S	= 64	25,10	26,65
$NaCd^3S^4$	= 255	100,00	100,00

Propriétés. — C'est une poudre jaune, formée par un agrégat de cristaux microscopiques transparents, aiguilles aplaties ou feuillets plus ou moins larges.

Le sulfure double ne se détruit pas à chaud dans un courant d'hydrogène. Il s'oxyde facilement, surtout quand il est humide, en donnant de l'hyposulfite de soude. L'eau le détruit assez promptement, en s'emparant du sulfure alcalin (R. Schneider, *Ann. de Pogg.*, CXLIX, 391).

PERSULFURE DE CADMIUM.

CdS^5 (?).

Quand on précipite un sel neutre de cadmium par la dissolution d'un pentasulfure alcalin, on obtient un précipité jaune clair, qui devient jaune orangé par la dessiccation dans le vide sec.

Chauffé à l'abri de l'air, ce corps se détruit en soufre et monosulfure (1). Il

(1) Schiff a trouvé pour le poids du sulfure résidu, 53,4 pour 100 (Calculé : 53,23).

se dissout dans les acides avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre (Schiff, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXV, 74).

Ce n'est sans doute qu'un mélange.

SÉLÉNIURE DE CADMIUM.

CdSe = 95,7
~~CdSe~~ = 191,4

1° La solution aqueuse de chlorure de cadmium, traitée par l'acide sélénhydrique, donne un précipité brun foncé de séléniure de cadmium (Uelsmann, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVI, 122).

2° Le cadmium, chauffé dans la vapeur de sélénium, se combine avec incandescence, en donnant un séléniure cristallin jaune d'or. Cette matière, fondue avec du borax, donne une masse friable gris noirâtre, formée de paillettes cristallines (Little, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXII, 211).

3° D'après Margottet (*Thèse de doctorat*, 1879), quand on dirige sur le métal chauffé au rouge sombre de l'acide sélénhydrique dilué dans un courant d'hydrogène, on observe une vive incandescence, et il reste une poudre brun marron amorphe, mélangée de lamelles brunes cristallines et irisées.

Si l'on fait recristalliser au rouge sombre, on produit des cristaux d'un noir de jais ou d'un brun rougeâtre, réunis en lames striées de forme peu nette.

Ces lames n'appartiennent pas au système cubique, car elles dépolarisent fortement la lumière polarisée.

La densité est 5,80.

Voici l'analyse donnée par Uelsmann :

		Calculé.	Trouvé.
Cd...........	= 56	58,52	58,28
Se...........	= 39,7	41,48	41,53
CdSe.........	= 95,7	100,00	99,81

TELLURURE DE CADMIUM.

CdTe = 64,0
~~CdTe~~ = 128,0

1° Oppenheim a obtenu ce corps en chauffant modérément le tellurite de cadmium ou le tellurate dans un courant d'hydrogène : il avait ainsi une poudre noire, qui, chauffée plus fort, perd un peu de tellure et se transforme

en une masse poreuse d'un gris métallique (*Journ. für prakt. Chem.*, LXXI, 266).

2° Le tellure et le cadmium se combinent directement à 500 degrés, avec un léger dégagement de chaleur; le tellurure formé est amorphe et d'aspect métallique.

Par cristallisation dans un courant lent d'hydrogène, Margottet l'a obtenu en cristaux noirs du système cubique, allongés selon b^1 en forme de prisme hexagonal (*loc. cit.*).

Faces observées : b^1, m, a^1.

Densité : 6,20.

SULFOTELLURURE DE CADMIUM.

$3CdS,TeS^2$.

Berzelius l'a obtenu en traitant un sel de cadmium par le sulfotellurure de potassium. C'est un précipité pulvérulent jaune, qui devient peu à peu brun foncé.

CHLORURE DE CADMIUM.

$CdCl = 91,5$
$CdCl^2 = 183,0$

Préparation. — 1° Le cadmium, chauffé dans un courant de chlore sec, donne du chlorure qui se sublime au rouge en paillettes transparentes nacrées.

2° On peut obtenir le chlorure en chauffant l'oxyde de cadmium dans un courant de chlore sec (Weber).

3° On prépare le plus souvent le chlorure anhydre en déshydratant par la chaleur le chlorure hydraté CdCl,2HO. Celui-ci fond, et donne une masse transparente, d'un éclat à la fois métallique et nacré, qui peut se sublimer au rouge.

Composition. — Je citerai l'analyse faite par Stromeyer et qui lui a servi pour établir l'équivalent du cadmium.

		Calculé.	Trouvé.
Cd	= 56	61,20	61,39
Cl	= 35,5	38,80	38,61
CdCl	= 91,5	100,00	100,00

Propriétés physiques. — Le chlorure de cadmium sublimé se présente sous la forme de paillettes nacrées, qui exposées à l'air, perdent leur transparence en absorbant l'humidité et ne tardent pas à tomber en déliquescence.

Sa densité est :

3,625........	(Bœdeker),
3,938 à 23°...	(F. Clarke et Knight).

Chauffé, il fond vers 400 degrés et se volatilise au rouge (1). Son point d'ébullition est compris entre 860 degrés et 1000 degrés, d'après Carnelly et Williams.

Sa solubilité dans l'eau est très grande. D'après Kremers, 1 partie de chlorure se dissout :

à 20°	dans	0,71	parties d'eau.
40°	—	0,72	—
60°	—	0,72	—
80°	—	0,70	—
100°	—	0,67	—

La chaleur dégagée pendant cette dissolution est, d'après Thomsen, pour 1 équivalent de chlorure $CdCl = 91^{gr},5$:

$$+ 1^{Cal},5,$$

valeur bien inférieure à celle du chlorure de zinc, ce qui rend très bien compte de la facile déshydratation de ce composé.

Les densités des solutions de chlorure cadmique ont été mesurées par Kremers à la température de 19°,5. Voici les résultats qu'il a obtenus :

Poids de sel anhydre dans 100 parties de la liqueur.	Poids de sel anhydre dans 100 parties d'eau.	Densités des liqueurs.
14,899	17,508	1,1402
25,935	35,017	1,2690
35,631	55,352	1,4040
41,627	71,311	1,5000
53,230	113,810	1,7266

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation du chlorure de cadmium a été évaluée par Thomsen. Par équivalent de chlorure formé :

$$Cd + Cl\ \textit{gaz.} = CdCl\ \textit{solide},\ \text{dégage.....}\ + 46^{Cal},6.$$

Ce nombre est supérieur à la chaleur de formation de l'oxyde : $+33^{Cal},2$. Pourtant, d'après A. Potilitzin, l'oxygène déplace facilement le chlore du chlo-

1) Sans décomposition dans un courant d'azote (Berthelot).

rure chauffé au rouge sombre (*Deutsche chem. Gesell.*, 1879, 695). Mais on a vu que la réaction inverse permet de préparer le chlorure par l'action du chlore sur l'oxyde (Weber). Peut-être le maximum thermique et aussi le premier effet chimique correspondent-ils à la production d'un oxychlorure.

Le chlorure de cadmium anhydre est, d'après Potilitzin, réduit facilement par l'hydrogène sec ; l'action commence avant la fusion du sel, mais avec le sel fondu, l'action est énergique, et l'hydrogène se trouve chargé de vapeurs fumantes d'acide chlorhydrique.

Ce phénomène a été signalé par ce chimiste comme contraire aux principes de la thermochimie (*loc. cit.*, p. 2170). Mais, comme l'a fait observer M. Berthelot (*Comptes rendus*, XCI, 1028), l'action est fort incomplète ; l'hydracide qui se dégage est mêlé avec beaucoup d'hydrogène, en même temps qu'il se sublime du cadmium, mélangé d'un grand excès de chlorure sublimé, peut-être même d'un sous-chlorure jaune formé simultanément.

Quant à la dérogation apparente à la règle du maximum thermique, on peut l'expliquer, soit parce que la chaleur de formation du chlorure est beaucoup moindre au rouge qu'à la température ordinaire, soit plutôt par la formation transitoire d'un chlorhydrate de chlorure, produit avec dégagement de chaleur.

La réaction serait :

$$2\,CdCl + H = CdCl,HCl + Cd \text{ (exothermique).}$$

Le chlorhydrate, ainsi formé, si faible que soit sa proportion, explique la réduction, parce qu'il se détruit et se régénère sans cesse aux dépens de nouvelles quantités de chlorure (Berthelot).

L'existence du chlorhydrate de chlorure de cadmium anhydre est rendue très probable par l'existence d'un chlorhydrate hydraté obtenu par M. Berthelot : $CdCl,HCl,7\,HO$ (*loc. cit.*, p. 1024).

Le chlorure de cadmium absorbe le gaz ammoniac, avec dégagement de chaleur, en donnant le chlorure $3\,AzH^3,CdCl$ (Croft).

Il donne avec les chlorures métalliques un grand nombre de chlorures doubles, très bien définis, qui seront décrits plus loin ou avec les métaux correspondants (métaux ultérieurs).

Quelques-uns sont anhydres :

$$2\,AzH^4Cl,CdCl,$$
$$2\,KCl,CdCl.$$

La plupart contiennent de l'eau :

$$AzH^4Cl,2\,CdCl,HO,$$
$$KCl,2\,CdCl,HO,$$

$$NaCl,CdCl,3\,HO,$$
$$BaCl,CdCl,4\,HO,$$
$$BaCl,2\,CdCl,5\,HO,$$

$SrCl,2CdCl,7HO$,
$CaCl,2CdCl,7HO$,

$2CaCl,CdCl,12HO$,
$2MgCl,CdCl,12HO$,
$2NiCl,CdCl,12HO$,

et la remarquable série de sels isomorphes :

$MgCl,2CdCl,12HO$,
$MnCl,2CdCl,12HO$,
$FeCl,2CdCl,12HO$,
$CoCl,2CdCl,12HO$,
$NiCl,2CdCl,12HO$,

décrits principalement par von Hauer (*Wien Akad. Ber.*, XVII, 331).

Je terminerai cette liste par les chlorures doubles :

$CuCl,CdCl,4HO$,
$CdCl,PtCl^2,6HO$.

On a décrit aussi des chlorures doubles de cadmium formés avec l'or, le palladium, et un chlorure double ammoniacal d'osmium et de cadmium.

CHLORURE DE CADMIUM HYDRATÉ.

$CdCl,2HO = 109,5$
$\text{-C-}dCl^2,2H^2\text{-O-} = 219$

La solution de chlorure de cadmium peut s'obtenir, soit en dissolvant dans l'eau le chlorure anhydre, soit en attaquant par l'acide chlorhydrique le cadmium, l'oxyde ou le carbonate. La liqueur obtenue, soumise à l'évaporation, donne des prismes droits rectangulaires, transparents, de chlorure hydraté $CdCl,2HO$. Voici leur analyse par von Hauer :

		Calculé.	Trouvé
Cd.......... =	56	51,14	51,36
Cl........... =	35,5	32,42	32,46
2HO......... =	18	16,44	16,18
CdCl,2HO.... =	109,5	100,00	100,00

Ces cristaux chauffés s'effleurissent, puis fondent en donnant le chlorure anhydre.

Ils sont très solubles et déliquescents.

Leur densité à 18 degrés est 3,339 (Clarke et Knight).

La chaleur de dissolution est pour 1 équivalent (109^{gr},5) :

$$- 0^{Cal},4 \text{ (Thomsen)},$$

d'où l'on tire la chaleur de formation :

$$CdCl\ sol. + 2\,HO\ liq. = CdCl,2HO, \text{ dégage.... } + 1^{Cal},9.$$

CHLORHYDRATE DE CHLORURE DE CADMIUM.

$$CdCl,HCl,7\,HO = 191.$$

Une solution saturée à froid de chlorure de cadmium est précipitée quand on y ajoute une dissolution saturée d'acide chlorhydrique ; le précipité formé est constitué principalement par du chlorure anhydre.

Si l'on fait passer à ce moment dans la liqueur un courant de gaz chlorhydrique, le chlorure se transforme en chlorhydrate cristallisé plus brillant. On l'isole par décantation, et on sèche rapidement sur une plaque poreuse (Berthelot, *Comptes rendus*, XCI, 1024).

Ce chlorhydrate répond à la formule :

$$CdCl,HCl,7\,HO.$$

	Calculé.	Trouvé.
Chlore total (pour 100).......	37,2	37,4
Chlore sous forme de HCl.....	18,6	17,8

Ce sont des cristaux incolores brillants qui atteignent quelquefois 5 à 6 millimètres dans tous les sens. Ils fument à l'air, en perdant de l'acide chlorhydrique, et en même temps deviennent ternes et opaques. La chaleur accélère beaucoup cette décomposition, et les résout facilement en chlorure et gaz chlorhydrique.

La chaleur de dissolution dans l'eau est pour 1 équivalent (191 grammes) :

$$- 1^{Cal},16.$$

On en déduit, ainsi que des données thermiques antérieures, la chaleur de formation :

$$CdCl + HCl\ gaz. + 7\,HO = CdCl,HCl,7\,HO.$$

dégage par équivalent :

Eau liquide...............	$+ 20^{Cal},1$,
Eau solide................	$+ 15^{Cal},0$.

Ces chiffres sont très considérables.

Le chlorhydrate de chlorure de cadmium possède dès la température ordinaire une forte tension de dissociation, qui ne permet pas de l'obtenir anhydre. Pourtant le corps anhydre paraît se former en quelque proportion par l'action directe du gaz chlorhydrique sec sur le chlorure anhydre. Ce dernier en absorbe quelques traces, même au rouge sombre. Cette formation offre le plus grand intérêt dans l'étude des questions de mécanique chimique (voy. plus haut: *Chlorure*).

CHLORURE TRIAMMONIACAL DE CADMIUM.

$$CdCl,3\,AzH^3 = 142,5$$
$$CdCl^2,6\,AzH^3 = 285$$

Préparation. — 1° Le chlorure de cadmium anhydre absorbe le gaz ammoniac. L'absorption, qui est d'abord lente, se produit ensuite rapidement avec dégagement de chaleur et gonflement de la masse (Croft, *Philos. Magaz.*, XXI, 355).

100 parties de chlorure fixent ainsi 53,56 de gaz ammoniac (calculé pour $CdCl,3AzH^3$: 55,73).

2° Schüler a obtenu le même composé en dissolvant du chlorure de cadmium dans un excès d'ammoniaque, et ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique étendu : le sel se précipite en poussière cristalline.

			Calculé.	Schüler.
Cd...........	=	56	39,30	38,81
Cl...........	=	35,5	24,91	25,06
$3AzH^3$........	=	51	35,79	36,13
$CdCl,3AzH^3$....	=	142,5	100,00	100,00

Propriétés. — D'après Croft, ce corps exposé à l'air, perd de l'ammoniaque et se transforme en chlorure inaltérable et inodore $CdCl,AzH^3$.

Il fond facilement en un liquide clair, formé par du chlorure, qui se prend par refroidissement en une masse cristalline pailletée.

Il est peu soluble dans l'eau froide (Schüler, *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVII, 34).

CHLORURE MONOAMMONIACAL DE CADMIUM.

$$CdCl,AzH^3 = 108,5$$
$$CdCl^2,2AzH^3 = 217$$

Croft le prépare en dissolvant le chlorure de cadmium dans l'ammoniaque aqueuse chaude : la liqueur abandonne par refroidissement une poudre cristalline blanche (*loc. cit.*).

Ce procédé donne un composé mélangé d'oxychlorures; il vaut mieux se contenter de laisser s'évaporer spontanément la solution saturée de chlorure de cadmium dans l'ammoniaque.

		Calculé.	Von Hauer.
Cd..........	= 56	51,61	51,64
Cl...........	= 35,5	32,72	32,21
AzH^3.........	= 17	15,67	16,15
$CdCl,AzH^3$....	= 108,5	100,00	100,00

Ce sel est presque insoluble dans l'eau. Il est inaltérable à l'air. Chauffé, il perd toute son ammoniaque, en même temps qu'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, d'après Croft (Il resterait un peu de sous-chlorure).

CHLORURES DOUBLES DE CADMIUM ET D'AMMONIUM.

L'oxyde anhydre ou hydraté, ainsi que le carbonate de cadmium, se dissolvent dans le chlorhydrate d'ammoniaque (Wittstein, von Hauer). Il se dégage de l'ammoniaque: la liqueur obtenue, filtrée et évaporée à chaud, donne un dépôt cristallin, formé d'un mélange de sel ammoniac et de chlorure cadmique. Pourtant on peut obtenir des sels doubles; deux ont été décrits:

1° *Chlorure hydraté*, $AzH^4Cl,2CdCl,HO$. — On le prépare en abandonnant à l'évaporation spontanée le mélange des solutions de 2 équivalents de chlorure de cadmium et de 1 équivalent de sel ammoniac.

Ce sont des aiguilles déliées, très brillantes, associées en groupes serrés, inaltérables dans l'air sec (Croft, von Hauer, *Wien. Akad. Ber.*, XIII, 449).

		Calculé.	Von Hauer.
AzH^4.............	= 18	7,33	»
2Cd..............	= 112	45,62	46,15
3Cl..............	= 106,5	43,38	44,67
HO..............	= 9	3,67	»
$AzH^4Cd^2Cl^3,HO$.....	= 245,5	100,00	»

2° *Chlorure anhydre*, $2AzH^4Cl,CdCl$. — *a*. On obtient ce chlorure double anhydre, en évaporant l'eau mère qui a fourni le chlorure précédent (Von Hauer).

b. On peut le préparer aussi en faisant cristalliser le mélange de chlorure de cadmium avec un excès de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ce sont des rhomboèdres volumineux transparents d'un grand éclat. Dissous dans l'eau, ils peuvent recristalliser de la dissolution.

			Calculé.	Von Hauer.
$2AzH^4$..........	=	36	18,14	»
Cd..............	=	56	28,21	28,85
3Cl.............	=	106,5	53,65	52,87
$(AzH^4)^2CdCl^3$......	=	198,5	100,00	»

CHLORURES DOUBLES DE CADMIUM ET DE POTASSIUM.

On a décrit deux chlorures doubles formés avec le potassium, analogues et sans doute isomorphes des sels doubles formés avec l'ammonium.

1° *Chlorure hydraté*, KCl,2CdCl,HO. — Le mélange des dissolutions, évaporé à froid ou à chaud, l'abandonne en aiguilles soyeuses, groupées en faisceaux.

Ce sel, qui est très soluble, se déshydrate partiellement dans l'air maintenu sec, totalement à 100 degrés ; il se conserve à peu près inaltéré dans l'air à la température ordinaire. Chauffé, il fond et perd un peu de chlore.

Il peut recristalliser de ses dissolutions (Von Hauer).

			Calculé.	Von Hauer.
K...............	=	39	14,63	13,93
2Cd............	=	112	42,03	42,55
3Cl.............	=	106,5	39,96	39,24
HO.............	=	9	3,38	4,58
KCd^2Cl^3,HO.......	=	266,5	100,00	100,30

2° *Chlorure anhydre*, 2KCl,CdCl. — *a*. On le prépare en soumettant à l'évaporation spontanée les eaux mères du sel précédent (Von Hauer, *loc. cit.*).

b. On peut l'obtenir en faisant cristalliser un mélange des deux chlorures, renfermant au moins 3 équivalents de chlorure de potassium pour 1 de cadmium.

			Calculé.	Von Hauer.
2K..............	=	78	32,44	32,72
Cd..............	=	56	23,28	23,66
3Cl.............	=	106,5	44,28	43,62
K^2CdCl^3..........	=	240,5	100,00	100,00

Ce sont des cristaux volumineux, limpides et bien formés, semblables à ceux de nitrate de soude.

Rammelsberg les avait considérés comme appartenant au système cubique, et formés du dodécaèdre b^1, mais Haidinger a montré qu'ils sont rhomboédriques et formés par l'association du rhomboèdre primitif p avec le prisme hexagonal h^1 :

$$p : p = 119° 48'.$$

Mâcles selon le prisme e^2. Optiquement, ce sont des cristaux uniaxes positifs.

Leur conductibilité calorifique a été étudiée par von Lang (*Wien. Akad. Ber.*, LIV [2], 163).

Ils sont inaltérables à l'air. Chauffés, ils fondent et dégagent un peu de chlore.

Leur dissolution dans l'eau fournit par l'évaporation spontanée d'abord le sel hydraté dicadmique, ensuite le sel anhydre.

CHLORURE DOUBLE DE CADMIUM ET DE SODIUM.

$$NaCl,CdCl,3HO = 177.$$

On l'obtient en faisant évaporer le mélange des solutions d'équivalents égaux des deux chlorures.

Ce sont de petits cristaux mamelonnés, peu translucides (Croft, Von Hauer, *loc. cit.*, XV, 35).

Ils sont inaltérables à l'air et renferment 3 HO.

			Calculé.	Von Hauer.
Na	=	23	13,11	13,06
Cd	=	56	31,63	30,72
2 Cl	=	71	40,01	39,35
3 HO	=	27	15,25	16,87
$NaCdCl^2,3HO$	=	177	100,00	100,00

Chauffé à 100 degrés, ce sel perd 2 équivalents d'eau (calculé pour 100: 10,17; trouvé: 12,30), et se déshydrate complètement vers 160 degrés. Au rouge, il se comporte comme le chlorure double potassique.

Il se dissout dans 1,4 partie d'eau à 16 degrés, il est un peu soluble dans l'alcool ordinaire et dans l'alcool méthylique (Croft).

CHLORURES DOUBLES DE CADMIUM ET DE BARYUM.

1° *Chlorure dicadmique*, BaCl,2 CdCl,5 HO. — On fait cristalliser le mélange des solutions de 1 équivalent de chlorure de baryum et de 3 équivalents de chlorure de cadmium. Le sel double se dépose en octaèdres réguliers plus ou moins opaques, ou en tétraèdres, mâclés fréquemment selon une face octaédrique (Grailich).

Si le mélange contenait 1 équivalent de chlorure de baryum et 2 équivalents de chlorure cadmique, on aurait d'abord des cristaux monocadmiques, puis le sel dicadmique; aussi ce dernier sel ne peut-il recristalliser totalement, et donne-t-il toujours une certaine quantité du sel BaCl,CdCl,4 HO (Von Hauer, *Wien. Akad. Ber.*, 1855, XVII, 333).

		Calculé.	Von Hauer.
Ba..............	= 68,5	20,65	20,77
2 Cd..............	= 112	33,76	34,08
3 Cl..............	= 106,5	32,03	32,17
5 HO..............	= 45	13,56	12,98
$BaCd^2Cl^3,5HO$.....	= 332,0	100,00	100,00

Le sel dicadmique est formé par des tétraèdres ou octaèdres réguliers, très durs, inaltérables à l'air, peu solubles dans l'eau.

Chauffés à 100 degrés, les cristaux perdent lentement 2 équivalents d'eau (calculé pour 100: 5,42; trouvé, 6,59). Vers 150 degrés, 2 équivalents d'eau sont encore chassés (trouvé: 5,54); le dernier est expulsé au voisinage de 160 degrés.

Porté dans l'eau bouillante, le sel devient opaque en perdant de l'eau avant de se dissoudre.

Chauffé brusquement, il décrépite vivement.

Au rouge, il fond en un liquide clair et dégage des vapeurs de chlorure de cadmium en même temps qu'un peu de chlore : la matière refroidie se solidifie sans cristalliser. Traitée par l'eau, elle n'est plus entièrement soluble et abandonne un léger résidu qui disparaît quand on acidule un peu la liqueur.

2° *Chlorure monocadmique*, BaCl,CdCl,4 HO. — On le prépare par l'évaporation à chaud ou à froid d'une dissolution renfermant équivalents égaux des deux chlorures.

En présence d'un excès de chlorure de baryum, ce dernier cristallise d'abord seul dans la liqueur.

		Calculé.	Von Hauer.
Ba..............	= 68,5	29,64	29,62
Cd..............	= 56	24,21	24,17
2 Cl..............	= 71	30,59	30,56
4 HO..............	= 36	15,56	15,65
$BaCdCl^2,4HO$......	= 231,5	100,00	100,00

Ce sont de gros cristaux incolores, brillants, le plus souvent opaques, inaltérables à l'air.

Ils appartiennent au système anorthique d'après Murmann (fig. 28).

Faces observées :

$$m,\ t,\ p,\ h^1,\ g^1,\ b^1,\ c^1,\ d^1,\ f^1.$$

Angles observés :

$g^1 : h^1$..........	= 90° 0′ (1)
$m : t$...........	= 101° 8′
$m : d^1$..........	= 134° 5′
$t : f^1$..........	= 136° 24′
$m : p$...........	= 100° 44′

Mâcles selon g^1.

Les propriétés optiques ont été étudiées par Murmann et Rotter (*Wien Akad. Ber.*, XXXIV) (1).

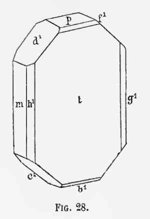


Fig. 28.

La densité de ce sel est, d'après Clarke et Knight, 2,952.

Il est soluble dans l'eau, et en recristallise bien. Chauffé à 100 degrés, il perd 2HO, et se déshydrate complètement à 160 degrés. Au rouge, il fond en un liquide clair, qui se solidifie sans cristalliser en une matière, qui contient de l'oxychlorure, non entièrement soluble dans l'eau.

CHLORURE DOUBLE DE CADMIUM ET DE STRONTIUM.

$$SrCl,2\,CdCl,7\,HO = 325,3.$$

On l'obtient en faisant évaporer la solution des deux chlorures à équivalents égaux : il se forme aussi à partir des liqueurs qui renferment 2 équivalents de chlorure de cadmium pour 1 équivalent de chlorure de strontium (Von Hauer, *Wien Akad. Ber.*, XVII, 336).

		Calculé.	Von Hauer.
Sr...............	= 43,8	13,45	13,67
2Cd.............	= 112	34,43	34,32
3Cl..............	= 106,5	32,74	32,16
7HO.............	= 63	19,38	19,73
$SrCd^2Cl^3,7HO$.....	= 325,3	100,00	100,00

Ce sont des cristaux prismatiques très allongés, limpides, parfois striés, qui possèdent un vif éclat.

(1) Rammelsberg l'avait considéré comme clinorhombique :

$$a : b : c = 0,8405 : 1 : 0,5128$$

(*Wien Akad. Ber.*, XVII, 37).

Leur densité est 2,718 à 24 degrés (Clarke et Knight).

Ils appartiennent au système clinorhombique et sont isomorphes du chlorure double de calcium, de même composition.

Faces observées :

$$h^1, p, a^1, m, e^1.$$

Les cristaux sont aplatis parallèlement à h^1, qui se trouve très développé.

Angles observés (Grailich) :

$h^1 : p$..........	=	104° 25′
$p : a^1$..........	=	131° 50′
$h^1 : a^1$..........	=	56° 45′

Les mesures sont rendues très difficiles par l'extrême déliquescence du sel.

Clivage net selon p ; clivage plus confus selon a^1.

Les cristaux, très déliquescents dans l'atmosphère, s'effleurissent au contraire dans un espace sec, par exemple en présence d'acide sulfurique ou de chlorure de calcium.

Chauffés à 100 degrés, ils perdent 2 HO (calculé : 5,53 pour 100 ; von Hauer a trouvé 5,05).

De 125 degrés à 130 degrés, ils perdent encore 1 équivalent d'eau (trouvé : 2,68). Deux autres équivalents s'échappent vers 170 degrés ; enfin le sel devient tout à fait anhydre au delà de 180 degrés. Il conserve encore sa forme cristalline et se dissout sans résidu.

Au rouge, il fond en un liquide clair, qui dégage du chlorure de cadmium et du chlore, et se refroidit en une masse nacrée qui n'est plus entièrement soluble dans l'eau.

CHLORURES DOUBLES DE CADMIUM ET DE CALCIUM.

On a décrit deux chlorures doubles formés avec le calcium. L'un, dicadmique, est analogue et isomorphe du sel précédent de strontium. L'autre, dicalcique, correspond au chlorure double dimagnésien, ainsi qu'au chlorure dinickélique de même formule.

1° *Chlorure dicadmique*, CaCl,2 CdCl,7 HO. — On l'obtient en évaporant la solution de 3 équivalents de chlorure de calcium et de 4 équivalents de chlorure de cadmium. Par refroidissement, on obtient des aiguilles fines feutrées ; par la concentration lente, dans un espace maintenu sec, on obtient de beaux cristaux très nets (Von Hauer, *loc. cit.*).

			Calculé.	Von Hauer.
Ca..............	=	20	6,64	6,90
2 Cd............	=	112	37,15	36,52
3 Cl............	=	106,5	35,32	35,52
7 HO............	=	63	20,89	21,08
$CaCd^2Cl^3$,7 HO.....	=	301,5	100,00	100,02

Les cristaux, isomorphes du chlorure double de strontium, appartiennent au système du prisme oblique :

$$a : b : c = 1,8728 : 1 : 1,8085 \text{ (Grailich).}$$

Faces observées :

$$m,\ b^{1/2},\ h^1,\ g^1,\ h^{7/3},\ g^7.$$

Les faces $b^{1/2}$ dominent beaucoup (fig. 29). Il y a des mâcles parallèlement à h^1 (fig. 30).

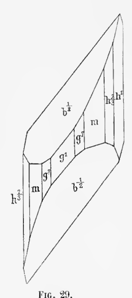


Fig. 29.

Fig. 30.

Angles observés :

$b^{1/2} : b^{1/2}$........	= 91° 51′	
$m : m$..........	= 123° 48′	★
$m : b^{1/2}$........	= 119° 57′	★
$b^{1/2} : h^1$........	= 134° 0′	★

Les faces $b^{1/2}$ sont striées parallèlement aux faces m.

Clivages parfaits selon m et h^1.

Les propriétés optiques ont été étudiées par Grailich (*Wien Akad. Ber.*, XXVII).

Ces cristaux sont déliquescents dans l'air humide et très solubles dans l'eau. Ils s'effleurissent lentement en présence du chlorure de calcium anhydre, mais non en présence de la chaux vive.

Chauffé à 100 degrés, le sel se déshydrate partiellement, mais ne devient

anhydre qu'au-dessous du rouge, en conservant sa forme cristalline. Si l'on continue à chauffer, il fond, en dégageant des vapeurs de chlorure de cadmium. La masse grise amorphe ainsi formée par le refroidissement de la matière, ne se dissout que difficilement dans l'eau avec dégagement de chaleur.

2° *Chlorure dicalcique*, 2 CaCl,CdCl,12 HO. — Il se produit quand on laisse refroidir une solution chaude concentrée des chlorures, contenant un grand excès de chlorure de calcium (1).

		Calculé.	Trouvé (Von Hauer).
2 Ca	= 40	12,89	13,33
Cd	= 56	18,05	17,81
3 Cl	= 106,5	34,25	33,78
12 HO	= 108	34,81	35,08
Ca^2CdCl^3,12 HO	= 310,5	100,00	100,00

Ce sont de gros cristaux, très déliquescents dans l'air humide, qui s'effleurissent lentement dans un espace maintenu sec par l'acide sulfurique.

Chauffés, ils fondent au-dessous de 100 degrés dans leur eau de cristallisation. 6 équivalents d'eau s'échappent à 100 degrés (trouvé pour 100 : 17,95 ; calculé : 17,40).

4 équivalents sont éliminés vers 130 degrés (trouvé : 12,31). Le reste de l'eau est expulsé vers 150 degrés.

Au rouge, il se décompose partiellement.

CHLORURES DOUBLES DE CADMIUM ET DE MAGNÉSIUM.

On a décrit deux chlorures doubles formés par le magnésium : l'un, dimagnésien, est analogue au sel qui précède et contient comme lui 12 HO. L'autre, dicadmique, qui contient également 12 HO, est analogue et isomorphe des chlorures doubles formés avec le cadmium par le manganèse, le nickel, le cobalt, le fer.

1° *Chlorure dicadmique*, MgCl,2 CdCl, 12 HO. — Il se dépose quand on évapore une solution des deux chlorures à équivalents égaux, ou renfermant 2 équivalents de chlorure de cadmium pour 1 équivalent de chlorure de magnésium.

		Calculé.	Trouvé (Von Hauer).
Mg	= 12	3,54	3,62
2 Cd	= 112	33,11	33,22
3 Cl	= 106,5	31,42	30,93
12 HO	= 108	31,93	32,50
$MgCd^2Cl^3$,12 HO	= 338,5	100,00	100,27

(1) Même avec une liqueur contenant 3 équivalents de chlorure de calcium pour 1 de chlorure de cadmium, il se dépose d'abord de fines aiguilles du sel dicadmique.

Ce sont de gros cristaux incolores orthorhombiques, aplatis parallèlement à g^1 (fig. 31).

Faces observées :

$$g^1,\ b^{1/2},\ m,\ h^3,\ h^1.$$

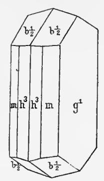


Fig. 31.

Angles observés (Grailich) :

$b^{1/2} : b^{1/2}$	= 147° 0′	
$m : m$..........	= 95° 12′	★
$h^3 : h^3$..........	= 130° 0′	
$m : b^{1/2}$.........	= 114° 16′	★
$h^3 : m$...........	= 162° 0′	

Grailich a étudié les propriétés optiques avec Von Lang :

$$a : b : c = 0{,}913 : 1 : 0{,}304$$

(*Wien Akad. Ber.*, 1857, XXVII).

Ce sel est déliquescent dans l'air humide ; il s'effleurit au contraire en présence de l'acide sulfurique ou du chlorure de calcium.

Chauffé à 100 degrés, il perd 6 équivalents d'eau (Von Hauer a trouvé pour 100 : 16,01 ; le calcul indique 15,95) ; au-dessus, il fond en perdant un peu d'acide, et laissant un résidu difficile à redissoudre.

Les cristaux dissous dans l'eau recristallisent sans altération.

2° *Chlorure dimagnésien*, $2\,MgCl,CdCl,12\,HO$. — La solution fortement concentrée à chaud de 2 équivalents de chlorure de magnésium et de 1 équivalent de chlorure cadmique, laisse déposer par refroidissement de gros cristaux déliquescents.

		Trouvé.	Von Hauer.
2 Mg.............	= 24	8,15	8,26
Cd..............	= 56	19,03	19,34
3 Cl.............	= 106,5	36,11	35,42
12 HO...........	= 108	36,71	36,98
$Mg^2CdCl^3,12\,HO$...	= 294,5	100,00	100,00

Ces cristaux très déliquescents, ne s'effleurissent pas dans le vide sec. Chauffés à 100 degrés, ils ne perdent que des traces d'eau (1 pour 100 d'après Von Hauer); au-dessus, ils fondent et dégagent, en même temps que de l'eau, de l'acide chlorhydrique.

CHLOROSULFURE DE CADMIUM.

On obtient, d'après Reinsch, un chlorosulfure blanc, en précipitant par l'hydrogène sulfuré la dissolution d'un sel de cadmium dans l'acide chlorhydrique concentré. Il se détruit au contact de l'eau (*Jahrb. prakt. Pharm.*, XIII, 72).

BROMURE DE CADMIUM.

CdBr = 136 = 2 vol.
CdBr² = 272 = 4 vol.

Préparation. — 1° Le brome liquide mis au contact du cadmium métallique, ne produit qu'une attaque superficielle qui ne se continue pas et ne peut servir à préparer le bromure.

On prépare le bromure anhydre, en faisant arriver des vapeurs de brome sur le métal chauffé au rouge sombre. Le bromure de cadmium se volatilise et vient se sublimer en cristaux bien formés.

2° On peut le préparer en déshydratant par la chaleur, vers 200 degrés, le bromure hydraté cristallisé CdBr,4 HO (Berthemot, *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLIV, 387).

Composition. — Le bromure anhydre a pour formule CdBr.

		Calculé.	V. et C. Meyer.
Cd. . . . . =	56	41,16	»
Br. . . . . =	80	58,82	58,76
CdBr. . . . . =	136	100,00	»

Propriétés physiques. — Le bromure anhydre de cadmium se présente sous la forme de paillettes blanches nacrées.

Il fond et peut recristalliser par refroidissement; il se sublime au rouge, à une température un peu plus basse que le chlorure.

A l'état solide, sa densité est:

4,71 à 4,91 (Bœdecker).

Sa densité de vapeur a été mesurée par Victor et Carl Meyer (*Ber. Deutsche Chem. Gesell.*, 1879, 1284). En opérant dans la porcelaine (1), ils ont obtenu :

9,22 à............... 923°
9,28 à............... 914°

(températures évaluées par la méthode des mélanges).

Cela fait en moyenne 9,25, ou par rapport à l'hydrogène 134.

La densité calculée pour CdBr = 2 volumes, est :

9,40,

ou 136 par rapport à l'hydrogène.

Le bromure de cadmium est très soluble dans l'eau.

Sa solubilité, ainsi que la densité de ses solutions aqueuses ont été étudiées par Kremers (*Ann. de Pogg.*, CIII, 57 ; CIV, 133 ; CVIII, 115), et par Favre (*Comptes rendus*, LXXVII, 802).

Voici les densités de quelques solutions, à 19°,5 :

Poids de sel anhydre dans 100 grammes de la liqueur.	Densités.
gr.	
24,839	1,2570
37,703	1,4430
48,082	1,6413

La chaleur de dissolution dans l'eau est, d'après Thomsen, pour CdBr = 136 grammes :

$$+ 0^{Cal},2,$$

valeur très faible, ce qui explique la facilité de déshydratation.

Il est également soluble dans l'alcool et l'éther (voy. plus loin, *Chlorure hydraté*). D'après Berthemot, il se dissout sans altération dans l'acide acétique.

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation du bromure anhydre est, d'après Thomsen, pour 1 équivalent de sel formé CdBr = 136 grammes :

$$Cd + Br = CdBr \begin{cases} \text{(brome gazeux)} \ldots\ldots & + 42^{Cal},1 \\ \text{(brome liquide)} \ldots\ldots & + 38^{Cal},1 \end{cases}$$

Ces nombres sont un peu plus faibles que ceux relatifs au chlorure, mais ils sont supérieurs à la chaleur de formation de l'oxyde.

Pourtant, d'après A. Potilitzin, l'oxygène déplace le brome du bromure au

(1) Le verre est légèrement attaqué à 800 degrés.

rouge sombre (*Deutsche chem. Gesell.*, 1879, 695). Mais l'action inverse est possible, et le résultat chimique doit correspondre à la formation d'un oxychlorure.

Le bromure de cadmium est, d'après le même chimiste, aisément réductible par l'hydrogène.

La réduction serait encore plus facile que pour le chlorure. Mais ici, comme l'a prouvé M. Berthelot (*Comptes rendus*, XCI, 1028), l'action est très incomplète. D'ailleurs, à la température de l'expérience, le bromure de cadmium chauffé dans une atmosphère d'azote pur, se dissocie légèrement en donnant du brome libre. Dès lors, l'action de l'hydrogène s'exerce sur celui-ci auquel il se combine, et concourt à l'éliminer en provoquant dans le système une nouvelle décomposition.

Celle-ci doit être encore activée par le fait de la formation de quantités sensibles de sous-bromure d'une part, et de bromhydrate de bromure de l'autre, composés qui sont eux-mêmes à l'état de dissociation.

Le bromure de cadmium anhydre absorbe le gaz ammoniac, en donnant le composé $2AzH^3,CdBr$.

Il est décomposé par l'acide nitrique chaud, mais il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide bromhydrique.

Il fournit avec les bromures métalliques des bromures doubles analogues aux chlorures :

$2KBr,CdBr,$
$KBr,2CdBr,HO,$
$AzH^4Br,2CdBr,HO,$
$NaBr,2CdBr,5HO,$
$BaBr,CdBr,4HO.$

Nous les décrirons successivement.

BROMURE HYDRATÉ DE CADMIUM.

$CdBr,4HO = 172$
~~$CdBr^2,4H^2O$~~ $= 344$

On obtient une dissolution de bromure de cadmium, soit en dissolvant dans l'eau le bromure anhydre, soit en attaquant par l'acide bromhydrique le métal, l'oxyde ou le carbonate, soit en faisant digérer du cadmium avec du brome et de l'eau.

La liqueur évaporée donne des prismes incolores de bromure hydraté $CdBr,4HO$.

		Calculé.	Croft.
CdBr	= 136	79,07	79,05
4 HO	= 36	20,93	20,95
CdBr,4 HO	= 172	100,00	100,00

Les cristaux sont orthorhombiques :

$$m : m = 118° 30'.$$

Ils s'effleurissent à l'air sec. Chauffés à 100 degrés, ils perdent 2 HO ; le reste de l'eau est éliminé vers 200 degrés, sans fusion du sel (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, LV, 241).

D'après Eder, 1 partie de ce sel se dissout à 15 degrés, dans :

part.	
0,94	d'eau,
3,4	d'alcool absolu,
250	d'éther.

La chaleur de dissolution dans l'eau est, pour 1 équivalent (172 grammes) :

— $3^{Cal},7$ (Thomsen).

BROMHYDRATE DE BROMURE DE CADMIUM.

CdBr,HBr,7 HO.

M. Berthelot l'a obtenu de la même manière que le chlorhydrate, en saturant par un courant de gaz bromhydrique, une solution saturée de bromure de cadmium. Ce sont de beaux cristaux brillants, qui se dissocient rapidement en dégageant de l'acide bromhydrique (voy. *Chlorhydrate de chlorure*).

BROMURES AMMONIACAUX DE CADMIUM.

1° *Bromure diammoniacal*, $2 AzH^3$,CdBr. — Le bromure de cadmium anhydre absorbe facilement le gaz ammoniac. La matière gonfle beaucoup, et se présente finalement sous la forme d'une poudre blanche qui, selon Rammelsberg, contient $2 AzH^3$,CdBr. D'après Croft (*Philos. Mag.*, XXI, 356), la quantité de gaz absorbée est comprise entre $2 AzH^3$ et $3 AzH^3$.

		Calculé.	Rammelsberg.
$2 AzH^3$	= 34	20,0	22,26
CdBr	= 136	80,0	77,74
CdBr,$2 AzH^3$	= 170	100,0	100,00

Cette substance chauffée perd tout le gaz ammoniac.

Si on la dissout dans l'eau, il se précipite de l'oxyde de cadmium hydraté.

2° *Bromure monoammoniacal*, AzH^3,CdBr. — *a.* On le prépare en dissolvant du bromure de cadmium dans la solution aqueuse chaude d'ammoniaque, et refroidissant rapidement la liqueur, qui dépose une poudre grenue cristalline (Croft).

b. Rammelsberg l'a obtenu en soumettant à l'évaporation une solution saturée de bromure de cadmium, additionnée d'un excès d'ammoniaque (*Ann. de Pogg.*, LV, 241).

			Calculé.	Rammelsberg.
AzH^3	=	17	11,11	10,66
Cd	=	56	36,60	38,19
Br	=	80	52,29	»
AzH^3,CdBr	=	153	100,00	»

Croft a trouvé pour 100 : 11,69 de gaz ammoniac.

Ce sont de petits cristaux incolores, qui paraissent être des octaèdres réguliers. Chauffés, ils se détruisent en perdant tout le gaz ammoniac. Au contact de l'eau, ils se dissolvent avec précipitation partielle d'oxyde de cadmium.

BROMURE DOUBLE DE CADMIUM ET D'AMMONIUM.

AzH^4Br,2CdBr,HO = 379.

Ce sel double analogue du chlorure double correspondant se présente en cristaux incolores. D'après Eder (*loc. cit.*), une partie du sel se dissout à 15 degrés dans :

part.	
0,73	d'eau,
5,3	d'alcool absolu,
280	d'éther.

BROMURES DOUBLES DE CADMIUM ET DE POTASSIUM.

On a décrit deux bromures doubles, analogues aux chlorures déjà étudiés :

KBr,2CdBr,HO,
2KBr,CdBr.

1° *Bromure dicadmique*, KBr,2CdBr,HO. — On l'obtient comme le chlorure dicadmique, sous forme d'aiguilles soyeuses, isomorphes des cristaux du chlorure (Von Hauer, *Wien. Akad. Ber.*, XV, 38).

		Calculé.	Von Hauer.
K	= 39	9,75	9,40
2Cd	= 112	28,00	28,35
3 Br	= 240	60,00	59,47
HO	= 9	2,25	1,88
KCd^2Br^3,HO	= 400	100,00	99,10

Ces cristaux sont inaltérables à l'air ; ils s'effleurissent à chaud. Leur solubilité est, d'après Eder (*loc. cit.*): $0^p,79$ dans 1 partie d'eau à 15 degrés.

2° *Bromure dipotassique anhydre*, 2 KBr,CdBr. — On l'obtient par l'évaporation des eaux mères qui ont fourni le sel précédent.

Ce sont des cristaux isomorphes du chlorure dipotassique et dont les propriétés sont semblables (Von Hauer).

		Calculé.	Trouvé.
2K	= 78	20,86	18,56
Cd	= 56	14,98	16,41
3 Br	= 240	64,16	65,03
K^2CdBr^3	= 374	100,00	100,00

BROMURE DOUBLE DE CADMIUM ET DE SODIUM.

NaBr,2 CdBr,5 HO = 420.

Croft l'a obtenu en laissant évaporer la dissolution d'équivalents égaux de bromure de cadmium et de bromure de sodium. Ce sont des tablettes hexagonales brillantes.

D'après Eder, 1 partie du sel se dissout à 15 degrés dans :

part.	
1,04	d'eau,
5,7	d'alcool absolu,
190	d'éther.

Voici l'analyse de Croft :

		Calculé.	Trouvé.
Na	= 23	5,47	6,76
2 Cd	= 112	26,58	24,93
3 Br	= 240	57,21	56,13
5 HO,	= 45	10,74	11,13
$NaCd^2Br^3,5HO$	= 420	100,00	98,95

BROMURE DOUBLE DE CADMIUM ET DE BARYUM.

$BaBr,CdBr,4HO = 320,5.$

En soumettant à l'évaporation spontanée le mélange des dissolutions des deux sels à équivalents égaux, on obtient de gros cristaux incolores et brillants.

Von Hauer indique quelques précautions à prendre. Surtout en présence d'un excès de bromure alcalino-terreux, il y a décomposition partielle de ce dernier, et la liqueur est colorée en jaune rougeâtre plus ou moins intense. Aussi convient-il d'évaporer rapidement la liqueur sur l'acide sulfurique; les cristaux impurs et jaunâtres sont repris par une petite quantité d'eau chaude. En abandonnant le liquide dans le vide sec, on a des cristaux purs et incolores (Von Hauer, *Wien. Akad. Ber.*, XX, 40).

		Calculé.	Trouvé (Von Hauer).
Ba..............	= 68,5	21,37	21,59
Cd..............	= 56	17,47	17,18
2 Br............	= 160	49,93	50,43
4 HO............	= 36	11,23	10,80
$BaCdBr^2,4HO$.....	= 320,5	100,00	100,00

Ces cristaux sont inaltérables à l'air. Ils sont isomorphes du chlorure double correspondant; leur forme se rattache au système anorthique (fig. 32).

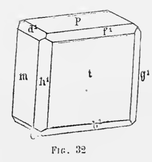


Fig. 32

Faces observées :

$p, t, m, d^1, f^1, g^1, h^1, c^1.$

Angles observés:

$t : m$ .... = 100° 42′
$d^1 : p$.......... = 138° 41′
$p : m$.......... = 100° 39′

La forme et les propriétés optiques ont été étudiées par Murmann et Rotter (*Wien. Akad. Ber.*, XXXIV, 187).

IODURE DE CADMIUM.

$CdI = 183$
$CdI^2 = 366$

Préparation. — 1° On peut obtenir l'iodure de cadmium en chauffant dans des tubes fermés et vides d'air des masses équivalentes de métal et d'iode.

2° Il se produit également, quand on fait digérer de l'iode et du cadmium, mélangés d'un peu d'eau (Stromeyer).

3° On peut le préparer en dissolvant dans l'acide iodhydrique du cadmium métallique. On peut lui substituer du carbonate de cadmium : alors la liqueur, mise au contact de rognures du métal, se décolore et fournit ensuite le sel pur.

4° On peut opérer par double décomposition en mélangeant les dissolutions de 20 parties d'iodure de potassium et de 15 parties de sulfate de cadmium.

Le liquide est évaporé à siccité ; puis on reprend le résidu par de l'alcool absolu chaud, qui, abandonné au refroidissement, donne des cristaux d'iodure pur (Vogel, *Neues Repert.*, XII, 393 ; F.-W. Clarke et E.-A. Kebler, *Amer. Chem. Journ.*, V, 235).

Composition. — L'iodure de cadmium est toujours anhydre ; sa formule est CdI.

		Calculé.	Stromeyer.
Cd.	= 56	30,60	30,54
I.	= 127	69,40	69,46
CdI.	= 183	100,00	100,00

Propriétés physiques. — Ce sel se présente habituellement en grandes tables hexagonales d'un gris argenté, inaltérables dans l'air.

D'après Clarke et Kebler (*loc. cit.*), il existe plusieurs variétés allotropiques d'iodure de cadmium, distinctes surtout par leur densité.

L'iodure obtenu par voie sèche ou par voie humide à partir de l'iode et du métal, ainsi que celui préparé par double décomposition, possède une densité :

5,54 à 5,66,

correspondant à la densité moyenne des composants sans contraction.

Le sel préparé par la dissolution du cadmium dans l'acide iodhydrique est en général brunâtre ; son poids spécifique n'est que 4,6 environ. Séché à 50 degrés, il change de couleur et prend une densité égale à 5,141.

Si on renouvelle la dessiccation, il devient semblable au sel lourd, et son poids spécifique devient 5,55.

Il y aurait là deux variétés bien distinctes, car le sel brun perd déjà de l'iode à 40 degrés, tandis que le sel lourd, qui est blanc, résiste sans destruction à une température de 200 degrés.

Ces circonstances expliqueraient les divergences entre les nombres donnés pour la densité de ce corps :

4,576 (Bœdecker),
5,97 (Fulleston).

Les cristaux ont été étudiés par Grailich (*Wien. Akad. Ber.*, XXVIII, 181), et aussi par Nordenskiöld (*Vet. Akad.*, 1874). Ils appartiennent au système hexagonal.

Le rapport des axes est, d'après Nordenskiöld :

$$a : c = 1 : 1,0627.$$

Faces observées :

$$m, p, b^1, b^{1/3}.$$

Angles observés :

$$p : b^1 = 130^\circ 9' \text{ (Grailich).}$$

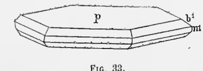


Fig. 33.

Les cristaux forment des tables selon p. Clivages parallèles à p. Leur forme est très voisine de celle du sulfure de cadmium et de l'oxyde de zinc (fig. 33).

Le coefficient de dilatation cubique est, d'après Fizeau :

0,000029161.

L'iodure de cadmium est très soluble dans l'eau ; une partie du sel se dissout :

		part.		
A 15°	dans	1,13	d'eau	(Eder),
20°	—	1,08	—	(Kremers),
40°	—	1,00	—	id.
60°	—	0,93	—	id.
80°	—	0,86	—	id.
100°	—	0,75	—	id.

La densité des solutions a été étudiée par Kremers (*Ann. de Pogg.*, CXI, 61); à 19°,5, il a trouvé :

Poids de sel anhydre dans 100 grammes de liqueur.	Densités.
—	—
29,258	1,3096
45,921	1,5923

La chaleur de dissolution dans l'eau est, d'après Thomsen, pour CdI = 183 grammes :

$$- 0^{Cal},5.$$

Il se dissout également très bien dans l'alcool absolu et même dans l'éther. Eder a trouvé que, pour dissoudre 1 partie d'iodure à 15 degrés, il suffit de :

0p,98 d'alcool absolu,
3,6 d'éther.

L'ammoniaque le dissout en quantité notable.
Il en est de même de la solution d'acide iodhydrique.

Propriétés chimiques. — La chaleur de formation de l'iodure de cadmium est, d'après les mesures de Thomsen, pour 1 équivalent de sel solide CdI = 183 grammes :

$+ 22^{Cal},5$ (iode solide),
$+ 27^{Cal},9$ (iode gazeux).

Ces nombres sont inférieurs à celui de la formation de l'oxyde ; aussi peut-on sans difficulté déplacer l'iode par l'oxygène, dans le sel chauffé modérément (Berthelot, *Essai de Mécan. chim.*, II, 487).

Le sel anhydre, légèrement chauffé, absorbe facilement le gaz ammoniac ; la masse gonfle en s'échauffant, et fixe ainsi 27,79 de gaz, pour 100 : 3 équivalents correspondent à 27,73 (Rammelsberg).

L'iodure de cadmium sec absorbe également un peu d'acide iodhydrique (Berthelot, *Comptes rendus*, XCI, 1024).

Il fournit avec divers iodures, des iodures doubles :

KI,CdI,2HO,
NaI,CdI,6HO,
SrI,CdI,8HO,
BaI,CdI,5HO ;

ils seront décrits successivement.

Usages. — L'iodure de cadmium est assez employé en médecine et en photographie, de préférence aux iodures alcalins.

IODHYDRATE D'IODURE DE CADMIUM.

L'iodure de cadmium sec absorbe une certaine quantité de gaz iodhydrique. Il se dissout aisément dans une solution saturée de ce gaz; la liqueur refroidie à — 25 degrés, dépose un beau composé cristallin, sans doute formé d'un iodhydrate d'iodure. Ce corps se liquéfie sur les plaques poreuses, en laissant un peu d'une matière jaunâtre anhydre, formée principalement d'iodure, renfermant 5,3 pour 100 d'acide iodhydrique (Berthelot, *Comptes rendus*, 1880, XCI, 1024).

IODURES AMMONIACAUX DE CADMIUM.

Iodure triammoniacal, $3AzH^3,CdI = 234$. — L'iodure de cadmium sec n'absorbe pas à froid le gaz ammoniac, mais cette absorption s'opère facilement à une douce chaleur. La masse gonfle en s'échauffant et se désagrège en une poudre fine et blanche, qui contient $3AzH^3,CdI$.

		Calculé.	Trouvé.
CdI................	= 183	72,27	72,21
$3AzH^3$.............	= 51	27,73	27,79
$3AzH^3,CdI$.........	= 234	100,00	100,00

Ce composé perd tout l'ammoniac quand on le chauffe à l'air.

Au contact de l'eau, il se détruit, en donnant de l'hydrate d'oxyde de cadmium (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, XLVIII, 153).

Iodure monoammoniacal, $AzH^3,CdI = 200$. — L'iodure de cadmium se dissout facilement dans l'ammoniaque chaude; la liqueur refroidie, dépose de petits cristaux incolores, qui sont AzH^3,CdI (Rammelsberg).

		Calculé.	Trouvé (1).
CdI................	= 183	91,5	91,37
AzH^3.............	= 17	8,5	7,15
AzH^3,CdI...........	= 200	100,0	98,52

Ces cristaux chauffés fondent, en dégageant du gaz ammoniac, et laissant un résidu d'iodure pur.

L'eau les détruit avec production d'oxyde hydraté.

(1) La matière analysée contenait une faible proportion d'eau : 1,4 pour 100.

IODURE DOUBLE DE CADMIUM ET D'AMMONIUM.

$2CdI, AzH^4I, HO = 520$.

Ce sont des cristaux incolores très solubles, analogues au chlorure et au bromure correspondants. D'après Eder (*loc. cit.*), 1 partie de ce sel se dissout à 15 degrés dans :

part.	
0,90	d'eau.
0,88	d'alcool absolu,
2,1	d'éther.

IODURE DOUBLE DE CADMIUM ET DE POTASSIUM.

$KI, CdI, 2HO = 367$.

On l'obtient par l'évaporation spontanée de la solution des deux sels pris à équivalents égaux. Ce sont des octaèdres incolores peu nets, très solubles dans l'eau.

Ils renferment 2 HO (Croft).

Leur densité est à 21 degrés de 3,35 à 3,37 (W. Clarke, *Ber. Deut. chem. Gesell.*, 1879, 1398).

		Calculé.	Trouvé (Croft).
K	= 39	10,67	11,11
Cd	= 56	15,21	15,08
2I	= 254	69,21	69,95
2HO	= 18	4,91	5,15
$KCdI^2, 2HO$	= 367	100,00	100,29

IODURE DOUBLE DE CADMIUM ET DE SODIUM.

$NaI, CdI, 6HO = 387$.

Le mélange des dissolutions d'équivalents égaux des deux sels, abandonne à l'évaporation sur l'acide sulfurique, des prismes allongés, incolores, d'aspect quadratique, très solubles et même déliquescents à l'air (Croft). Eder a trouvé (*loc. cit.*) que 1 partie de ce sel se dissout à 15 degrés dans :

part.	
0,63	d'eau,
0,86	d'alcool absolu,
10,1	d'éther.

Les cristaux contiennent 6 équivalents d'eau :

		Calculé.	Croft.
Na................	= 23	5,95	6,98
Cd.	= 56	14,43	14,74
2I................	= 254	65,65	65,14
6HO...............	= 54	13,97	14,09
$NaCdI^2,6HO$........	= 387	100,00	100,95

IODURE DOUBLE DE CADMIUM ET DE BARYUM.

BaI,CdI,5 HO = 423,5.

Croft l'a obtenu en cristaux déliquescents du mélange des deux dissolutions prises à équivalents égaux.

		Calculé.	Croft.
Ba..............	= 68,5	16,17	16,73
Cd..............	= 56	13,18	12,92
2I..............	= 254	59,99	59,98
5HO.............	= 45	10,66	10,37
$BaCdI^2,5HO$.......	= 423,5	100,00	100,00

IODURE DOUBLE DE CADMIUM ET DE STRONTIUM.

SrI,CdI,8 HO = 425,8.

Croft l'a préparé comme celui de baryum. Ce sont de gros cristaux limpides, qui s'effleurissent dans l'air sec, et tombent en déliquescence dans l'atmosphère humide.

Ils sont très solubles dans l'eau. Chauffés à l'air, ils perdent de l'iode et fixent de l'acide carbonique.

		Calculé.	Croft.
Sr..............	= 43,8	10,28	11,11
Cd..............	= 56	13,11	11,68
2I..............	= 254	59,67	57,80
8HO.............	= 72	16,94	17,81
$SrCdI^2,8HO$.......	= 425,8	100,00	98,40

FLUORURE DE CADMIUM.

$$\text{CdFl} = 75$$
$$\text{CdFl}^2 = 150$$

Le cadmium se dissout aisément dans l'acide fluorhydrique, avec dégagement d'hydrogène. En évaporant la liqueur, on obtient sur les parois du vase une croûte blanche cristalline, qui est, d'après Berzelius, formée de fluorure anhydre (*Ann. de Pogg.*, I, 26 et 199).

Ce sel est peu soluble dans l'eau pure, mais assez soluble dans l'acide fluorhydrique étendu.

Il donne avec les fluorures de silicium, de zirconium et d'étain, des fluorures doubles comparables à ceux que donnent les autres métaux de la série magnésienne :

$$\text{CdFl,SiFl}^2\text{,6 HO,}$$
$$\text{CdFl,2 ZrFl}^2\text{,6 HO,}$$
$$\text{2 CdFl,ZrFl}^2\text{,6 HO,}$$
$$\text{CdFl,SnFl}^2\text{,6 HO.}$$

Nous allons parler des trois premiers : le dernier sera étudié ultérieurement avec l'étain.

FLUORURE DOUBLE DE CADMIUM ET DE SILICIUM.

$$\text{CdFl,SiFl}^2\text{,6 HO.}$$

Berzelius a obtenu ce sel par l'évaporation du mélange des solutions (*loc. cit.*). Ce sont de longs prismes incolores (sans doute isomorphes du sel de zinc correspondant), très solubles dans l'eau. Ils s'effleurissent à l'aide de la chaleur, en conservant leur forme, qui se réduit en poussière par un léger choc.

FLUORURES DOUBLES DE CADMIUM ET DE ZIRCONIUM.

On a décrit deux fluozirconates de cadmium :

$$\text{CdFl,2 ZrFl}^2\text{,6 HO,}$$
$$\text{2 CdFl,ZrFl}^2\text{,6 HO.}$$

Marignac, qui a préparé ces sels, n'a pu obtenir le sel double normal :

$$\text{CdFl,ZrFl}^2\text{,6 HO}$$

(*Ann. de chim. et de phys.* [3], LX, 257).

Fluozirconate dicadmique, $Cd^2ZrFl^4,6HO$. — Ce sont des cristaux clinorhombiques, isomorphes du sel correspondant de manganèse, qui contiennent 6 HO.

		Calculé.	Marignac.
2 Cd	= 112	39,02	38,87
Zr	= 45	15,68	16,15
4 Fl	= 76	26,48	26,87
6 HO	= 54	18,82	»
$Cd^2ZrFl^4,6HO$	= 287	100,00	»

Les cristaux présentent les faces m, p, h^1, g^1, $a^{\frac{1}{2}}$, $b^{\frac{1}{2}}$, $b^{\frac{1}{4}}$, $d^{\frac{1}{2}}$ (fig. 34).

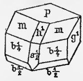


FIG. 34.

Angles observés principaux :

$m : m$ = 79° 50
$h^1 : m$ = 130° 0′
$b^{1/2} : b^{1/2}$ = 100° 30′
$p : h^1$ = 120° 0′
$p : b^{1/4}$ = 77° 28′
$p : b^{1/2}$ = 52° 5′

Clivages selon p.

Fluozirconate dizirconique, $CdZr^2Fl^5,6HO$. — On l'obtient des solutions qui contiennent un excès de fluorure de zirconium. Ce sont des lamelles disposées en groupes.

		Calculé.	Marignac.
Cd	= 56	18,98	18,01
2 Zr	= 90	30,51	31,48
5 Fl	= 95	32,20	»
6 HO	= 54	18,31	»
$CdZr^2Fl^5,6HO$	= 295	100,00	»

AZOTURE DE CADMIUM.

Quand on électrolyse une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque au moyen du courant de six éléments Bunsen, le pôle positif étant formé par une boule de cadmium, le pôle négatif par un fil de platine, on obtient sur ce dernier

un dépôt spongieux d'un gris bleu foncé, non cristallin, qui, pressé entre deux plaques de verre, a l'aspect d'un amalgame.

La densité de cette matière lavée et séchée est 4,8.

Chauffée, elle dégage de l'azote pur, en laissant un résidu jaune verdâtre où apparaissent quelques grains de métal (Grove, *Philos. Mag. J.*, XIX, 99).

C'est peut-être un azoture de cadmium.

PHOSPHURES DE CADMIUM.

Le cadmium et le phosphore peuvent se combiner directement en donnant des phosphures définis, et même cristallisés. On a décrit plusieurs de ces composés, qui paraissent se ramener aux deux phosphures :

$$Cd^3Ph,$$
$$CdPh.$$

PHOSPHURE TRICADMIQUE.

$$Cd^3Ph = 199$$
$$Cd^3Ph^2 = 398$$

Préparation. — 1° On peut le préparer en faisant arriver des vapeurs de phosphore sur du cadmium chauffé au rouge sombre. Il ne se produit pas d'incandescence. Le phosphure obtenu, qui a un aspect métallique, contient un peu de phosphure CdPh rouge disséminé dans la masse ou à la surface (Renault, *Comptes rendus*, 1870, LXXVI, 283. — Voy. aussi : Vigier, *Bull. de la Soc. chim.*, 1861, 5).

On peut remplacer le cadmium par son oxyde ou son carbonate.

2° C'est sans doute le même phosphure qui a été obtenu par Emmerling (*Ber. Deuts. chem. Gesell.*, 1879, 152), en chauffant au rouge sombre dans des tubes scellés très résistants un mélange de phosphore et de fils de cadmium. Au bout de douze heures, il reste une masse grisâtre, blanche par places, renfermant quelques cristaux aciculaires déliés. Une partie du cadmium demeure inaltérée, et cependant on trouve encore du phosphore rouge dans les pores de la matière. L'auteur attribue à ce phosphure la formule :

$$Cd^4Ph$$

(cadmium trouvé : 87,4 pour 100 ; calculé : 87,8) ; mais étant données la difficulté d'isoler parfaitement le phosphure du métal inattaqué et aussi l'analogie des préparations, il nous paraît identique au phosphure de Renault :

$$Cd^3Ph \quad (1).$$

(1) Dans les mêmes conditions, le zinc donne, d'après Emmerling, le composé Zn^3Ph.

3° Quand on fait agir le phosphore sur une solution alcaline de cadmium, on obtient un précipité brun clair, de composition variable. Calcinée dans un courant d'hydrogène, cette matière se détruit en dégageant de l'hydrogène phosphoré, de l'eau et du phosphore, et laisse du phosphure cristallin gris Cd^3Ph (Oppenheim, *Deuts. chem. Gesell.*, 1872, 979).

4° On peut obtenir le phosphure tricadmique en chauffant en vase fermé à l'abri de l'air le phosphure CdPh (Renault).

Propriétés. — Le phosphure tricadmique est une matière grise cristalline cassante, ayant ordinairement l'aspect métallique.

Chauffé à l'air, il brûle en laissant un résidu qui contient du phosphate de cadmium.

Il se dissout dans les acides étendus avec dégagement d'hydrogène phosphoré.

PHOSPHURE MONOCADMIQUE.

$$CdPh = 87$$
$$CdPh^2 = 174$$

Préparation. — 1° Il s'obtient en même temps que le précédent dans l'action des vapeurs de phosphore sur le cadmium chauffé au rouge sombre ; on le trouve disséminé dans la masse grise ou sur la surface du phosphure tricadmique, sous forme de houppes soyeuses d'un rouge carmin ou de lamelles bleu indigo, souvent en petits cristaux translucides d'un rouge rubis (Renault. Voy. ci-dessus).

2° On peut le préparer en chauffant au rouge dans une cornue de grès un mélange de phosphate d'ammoniaque, de mercure ou d'étain, avec du carbonate de cadmium et du charbon. Le bec de la cornue pénètre dans une allonge de terre, en partie engagée dans le fourneau ; c'est dans cette allonge que se dépose le phosphure impur (Renault).

Dans tous les cas on le débarrasse du phosphure tricadmique en le traitant par l'acide chlorhydrique très dilué, qui ne dissout que ce dernier.

Propriétés. — Le phosphure CdPh, chauffé à l'abri de l'air, dégage du phosphore et laisse un résidu de phosphure tricadmique.

Chauffé à l'air, il s'enflamme vivement en donnant du phosphate de cadmium. Mélangé de chlorate de potasse ou de nitre, il détone par le choc.

Il se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendus, facilement dans l'acide nitrique. L'acide chlorhydrique bouillant le détruit en donnant de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, de l'acide hypophosphoreux et une poudre jaune insoluble, qui rougit quand on la chauffe, en dégageant du phosphure d'hydrogène et paraît être Ph^4HO. La réaction qui la donne, serait :

$$6PhCd + 6HCl + HO = 6CdCl + Ph^4HO + 2PhH^3.$$

ARSÉNIURES DE CADMIUM.

Quand on chauffe ensemble dans un creuset fermé un mélange de 3 équivalents de cadmium avec 1 équivalent d'arsenic, on obtient un alliage qui contient :

$$Cd^6As.$$

En soumettant le même mélange à une pression de 6500 atmosphères, on obtient une masse d'aspect métallique, de cassure noire, qui serait un véritable arséniure de cadmium :

$$Cd^3As.$$

En augmentant la quantité de cadmium, la cassure devient métallique (Spring, *Deuts. chem. Gesell.*, 1883, I, 325).

ALLIAGES DE CADMIUM.

Le cadmium forme des alliages bien caractérisés avec un grand nombre de métaux, tels que l'étain, le plomb, le cuivre, le mercure, l'argent, l'or. Quelques-uns de ces alliages offrent des propriétés très intéressantes (Wood, *Chem. News*, 1862, 135). Leur histoire sera faite ultérieurement à côté du métal correspondant.

BIBLIOGRAPHIE

OXYDES DE CADMIUM.

A. DITTE. — Oxyde. *Comptes rendus*, 1871, LXXV, 272 et 110.
HÉRAPATH. — Oxyde cristallisé. *Ann. of Philos.*, XIX, 435.
MARCHAND. — Sous-oxyde. *Ann. de Pogg.*, XXXVIII, 145.
MEUNIER. — Oxydes doubles alcalins. *Comptes rendus*, LX, 1865, 557, et 1866, LXIII, 330.
NICKLÈS. — Oxyde hydraté. *Journ. de pharm. et de chim.* [3], XII, 406.
B. RENAULT. — Action du phosphore. *Comptes rendus*, LXXVI, 1870, 283.
SCHAFFNER. — Oxyde hydraté. *Ann. der Chemie und Pharm.*, LI, 168.
SCHULER. — Oxyde cristallisé. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVII, 34.
SIDOT. — Oxyde cristallisé. *Comptes rendus*, LXIX, 201.
VOGEL. — Sous-oxyde. *Journ. de pharm.* [3], XXVIII, 356.
WACKENRODER. — Action de l'ammoniaque. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLI, 319.
R. WEBER. — Action du chlore. *Ann. de Pogg.*, CXII, 619.
WERTHER. — Oxyde cristallisé. *Journ. f. prakt. Chem.*, LV, 118.

SULFURES, SÉLÉNIURE, TELLURURE DE CADMIUM.

BERZELIUS. — Sulfoarséniures. *Ann. de Pogg.*, VII, 88.
PH. DE CLERMONT. — Solubilité du sulfure. *Bull. Soc. chim.*, juin 1879.
A. DITTE. — Solubilité du sulfure. *Comptes rendus*, LXXXV, 402.
DUROCHER. — Sulfure cristallisé. *Comptes rendus*, XXXII, 823.
GEITNER. — Préparation du sulfure. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXIX, 350.
A.-W. HOFFMANN. — Solubilité du sulfure dans les acides. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXV, 286.
LITTLE. — Séléniure. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXII, 211.
MARGOTTET. — Séléniure, tellurure. *Ann. de l'École norm.*, 1879.
OPPENHEIM. — Tellurure. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXI, 266.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. Sulfure cristallisé. *Comptes rendus*, LII, 1304, et *Ann. de phys. et de chim.* [4], V, 118.
SCHIFF. — Pentasulfure. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXV, 74.
R. SCHNEIDER. — Sulfure double de cadmium et de sodium. *Ann. de Pogg.*, CXLIX, 391.
SCHULER. — Sulfure cristallisé. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVII, 34.
SIDOT. — Sulfure cristallisé. *Comptes rendus*, LXII, 999.
UELSMANN. — Séléniure. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVI, 122.
WACKENRODER. — Solubilité du sulfure. *Répert. Büchn.*, XLVI, 226.

CHLORURE DE CADMIUM ET DÉRIVÉS.

BERTHELOT. — Chlorhydrate. *Comptes rendus*, 1880, XCI, 1024.
T. CARNELLY et W.-C. WILLIAMS. — Point d'ébullition du chlorure. *Soc. chim. London*, 1879.
F. CLARKE et KNIGHT. — Densité. *Deutsche chem. Gesell.*, 1878, 1504.
CROFT. — Chlorures ammoniacaux. *Philos. Magaz.*, XXI, 355.
GRAILICH et VON LANG. — Chlorures doubles. *Wien Akad. Ber.*, XXVII.
HAUER (VON). — Chlorures doubles. *Wien. Akad. Ber.*, XIII, 449; XVII, 331; XX, 40.
KREMERS. — Solubilité, densité des solutions. *Ann. de Pogg.*, CIII, 57; CIV, 33; CV, 360.
LANGE (VON). — Chlorure double potassique. *Wien. Akad. Ber.*, LIV, 163.
MURMANN et ROTTER. — Chlorure double de baryum monocadmique. *Wien. Akad. Ber.*, XXXIV, 84.
A. POTILITZIN. — Action de l'oxygène et de l'hydrogène. *Deutsche chem. Gesell.*, 1879, 695 et 2170.
REINSCH. — Chlorosulfure. *Jahrb. prakt. Chem.*, XIII, 72.
SCHULER. — Chlorures ammoniacaux. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1853, LXXXVII, 34.
STROMEYER. — Chlorures. *Schweiggers Journ. für Chem.*, XXII, 362.
R. WEBER. — Préparation. *Ann. de Pogg.*, CXII, 619.

WITTSTEIN. — Action du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'oxyde de cadmium. *Répert. Büchn.*, LVII, 32.

BROMURE DE CADMIUM ET DÉRIVÉS.

BERTHELOT. — Bromhydrate. *Comptes rendus*, 1880, XCI, 1024.
BERTHEMOT. — Propriétés. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLIV, 387.
CROFT. — Bromure hydraté, bromures ammoniacaux. *Philos. Mag.*, XXI, 356.
EDER. — Solubilité du bromure et des bromures doubles. *Dinglers Polyt. Journ.*, CCXXI, 189.
FAVRE. — Solubilité. *Comptes rendus*, LXXVII, 802.
HAUER (VON). — Bromures doubles. *Wien. Akad. Ber.*, 1855, XV, 38, et 1856, XX, 40.
KREMERS. — Solubilité et densité des solutions. *Ann. de Pogg.*, CIII, 57; CIV, 133; CVIII, 115.
V. et C. MEYER. — Densité de vapeur. *Deutsche chem. Gesell.*, 1879, 1284.
MURMANN et ROTTER. — Bromure double de baryum. *Wien. Akad. Ber.*, XXXIV, 187.
A. POTILITZIN. — Réduction du bromure. *Deutsche chem. Gesell.*, 1879, p. 695 et 1028.
RAMMELSBERG. — Bromure hydraté, bromures ammoniacaux. *Ann. de Pogg.*, LV, 241.

IODURE, FLUORURE ET DÉRIVÉS.

BERTHELOT. — Action de l'oxygène sur l'iodure. *Mécan. chim.*, II, 487.
— Iodhydrate. *Comptes rendus*, 1880, CXI, 1024.
BERZELIUS. — Fluorure. *Ann. de Pogg.*, I, 26 et 199.
F.-W. CLARKE. — Densité de l'iodure double potassique. *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1879, 1398.
F.-W. CLARKE et E.-A. KEBLER. — Densités et allotropies de l'iodure. *Americ. Chim. Journ.*, V, 235; *Deutsche chem. Gesell.*, 1883, 2917.
CROFT. — Iodures doubles. *Philos. Mag.*, XXI, 356.
EDER. — Solubilité des iodures. *Dinglers Polyt. Journ.*, CCXXI, 189.
GRAILICH. — Forme cristalline de l'iodure. *Wien. Akad. Ber.*, XXVII, 181.
KREMERS. — Solubilité et densités des solutions d'iodure. *Ann. de Pogg.*, CIII, 57; CIV, 133; CXI, 61.
MARIGNAC. — Fluozirconate. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LX, 257.
NORDENSKIOELD. — Forme cristalline de l'iodure. *Vet. Akad. H.*, 1874.
RAMMELSBERG. — Iodures ammoniacaux. *Ann. de Pogg.*, XLVIII, 153.
VOGEL. — Préparation de l'iodure. *Neues Repert.*, XII, 393; *Jahresberichte*, 1864, 242.

AZOTURE, PHOSPHURES, ARSÉNIURES, ALLIAGES DE CADMIUM.

O. EMMERLING. — Phosphure. *Deutsch. chem. Gesell.*, 1879, 152.
GROVE. — Azoture. *Philos. Magaz.*, XIX, 99.
OPPENHEIM. — Phosphure. *Deutsche chem. Gesell.*, 1872, 979.
B. RENAULT. — Phosphures. *Compt. rend.*, 1870, LXXVI, 283.
W. SPRING. — Arséniures. *Deutsche chem. Gesell.*, 1883, 325.
VIGIER. — Phosphure. *Bull. Soc. chim.*, 1861, 5.
B. WOOD. — Alliages. *Chem. News*, 1862, 135.

SELS DE CADMIUM.

L'oxyde de cadmium donne avec les acides, des sels bien définis, dont nous allons indiquer les caractères généraux : ceux-ci s'appliqueraient aussi aux chlorures, bromures, iodures déjà décrits.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Les sels de cadmium sont en général incolores ou blancs.

La plupart sont solubles dans l'eau ; tous se dissolvent dans les acides. Leur saveur est métallique et désagréable.

Spectre du cadmium. — Le cadmium ou les composés du cadmium, volatilisés dans une flamme chaude et pâle, ou dans l'étincelle électrique, donnent un spectre formé surtout de raies brillantes vertes et bleues.

Voici la liste des principales raies désignées par leurs longueurs d'onde en 1/10000ᵉ de μ, d'après les travaux de plusieurs observateurs, Huggins, Thalén, Kirchhoff, Mascart, Lecoq de Boisbaudran, Cornu.

RÉGION DU SPECTRE	HUGGINS	THALÉN	KIRCHHOFF	MASCART	LECOQ	CORNU
Rouge..........	6740	»	6742	»	»	»
Id.	»	»	6726	»	»	»
Orangé..........	»	6466	6468	»	»	»
Id.	6462	»	6462	»	»	»
Id.	6433	6438	6438	6437	6438	»
Id.	6050	6057	»	»	»	»
Id.	6004	6004	»	»	»	»
Id.	5959	5958	»	»	»	»
Id.	5914	5914	»	»	»	»
Jaune..........	»	5790	»	»	»	»
Id.	»	5687	»	»	»	»
Id.	»	5489	»	»	»	»
Id.	»	5471	»	»	»	»
Id.	5377	5378	5377 5379	5377	5379	»
Vert..........	5334	5338	5339 5337	5336	5339	»
Id.	5304	5305	»	»	»	»
Id.	5153	5153	»	»	5154	»
Id.	5085	5085	5085	5084	5085	»
Bleu.	4798	4799	4800	4799	4799	»
Id.	4677	4677	4677	4677	4677	»
Indigo..........	4416	4416	4416	4415	4414	»
Ultra-violet.......	»	»	»	3986	»	»
Id.	»	»	»	3608	»	»
Id.	»	»	»	3465	»	3467
Id.	»	»	»	3403	»	»
Id.	»	»	»	3288	»	»
Id.	»	»	»	2743	»	2748
Id.	»	»	»	2574	»	2572
Id.	»	»	»	»	»	2322
Id.	»	»	»	2318	»	2314
Id.	»	»	»	»	»	2289
Id.	»	»	»	2266	»	2266
Id.	»	»	»	2217	»	2195
Id.	»	»	»	»	»	2144

H. Becquerel a signalé dans le spectre infrarouge du cadmium une bande :

$$\lambda = 10\,500$$

(*Comptes rendus*, 1884, XCIX, 376).

Lecoq de Boisbaudran a précisé les indications pour la recherche pratique du spectre du cadmium (*Spectres lumineux*, pl. XX, 139). Dans la flamme du bec de Bunsen, le spectre ne montre guère que trois lignes :

α............	5085 verte,
β............	4799 bleue,
δ............	4677 id.

Avec l'étincelle, le spectre est beaucoup plus net et présente comme caractéristiques :

α............	5085 verte,
β............	4799 bleue,
γ............	6438 orangée,
δ............	4677 bleue.

α est surtout caractéristique et très apparente.

Lockyer et Roberts ont trouvé que les vapeurs de cadmium, à une température pas trop élevée, donnent lieu à un spectre d'absorption formé de deux bandes continues situées aux deux extrémités du spectre. A haute température, on trouve des lignes noires correspondant au renversement des raies α, β, δ (Cornu).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Conditions générales de formation. — L'oxyde de cadmium se comporte comme une base de force moyenne un peu plus active que l'oxyde de zinc. C'est ce qui résulte de l'examen des chaleurs de formation des sels ; voici les principaux résultats obtenus pour 1 équivalent de sel formé à partir de l'acide dissous et de l'oxyde hydraté (Berthelot, Thomsen) :

	Cal.
CdO *précip.* + SO^3 (1 éq. = 2 lit.) = CdO,SO^3 *diss.*, dégage.....	+ 11,9
CdO *précip.* + HCl (1 éq. = 2 lit.) = CdCl *diss*................	+ 10,1
CdO *précip.* + HBr (1 éq. = 2 lit.) = CdBr *diss*................	+ 10,8
CdO *précip.* + HI (1 éq. = 2 lit.) = CdI *diss*..................	+ 12,1
CdO *précip.* + AzO^5 (1 éq. = 2 lit.) = CdO,AzO^5 *diss*............	+ 10,1
CdO *précip.* + HS (1 éq. = 8 lit.) = CdS *précip*...............	+ 13,7
CdO *précip.* + HCy (1 éq. = 2 lit.) = CdCy *précip*.............	+ 7,2

Les sels de cadmium, à acides forts, sont assez stables en présence de l'eau ; mais ils donnent lieu cependant à une décomposition progressive notable, tendant à la production de sels basiques peu ou point solubles.

Caractères des dissolutions cadmiques. — Les solutions des principaux sels de cadmium donnent au tournesol une réaction acide.

La *potasse* et la *soude* donnent un précipité blanc d'oxyde hydraté, insoluble dans un excès du précipitant.

Le sucre empêche la précipitation; de même l'acide tartrique, à froid.

L'*ammoniaque* précipite de l'oxyde hydraté blanc, qui se redissout facilement dans un excès du réactif (1). Le liquide obtenu, qui est incolore, se trouble quand on l'additionne de beaucoup d'eau ou quand on le chauffe; il est précipité en jaune par l'acide sulfhydrique.

Les *carbonates de potasse* et *de soude* donnent du carbonate blanc insoluble dans un excès du précipitant.

Les sels ammoniacaux contrarient la réaction, et l'ammoniaque l'empêche (1). Le précipité est soluble dans le cyanure de potassium, d'où il se dépose de nouveau, quand on abandonne longtemps la liqueur étendue, surtout si on chauffe.

Le *carbonate* ou le *bicarbonate d'ammoniaque* agissent de même; le précipité est un peu soluble dans un grand excès du réactif, surtout quand la liqueur contient beaucoup d'acide libre.

L'*acide sulfhydrique*, le *sulfhydrate d'ammoniaque*, les *sulfures et sulfhydrates alcalins* précipitent dans les solutions neutres, acides ou alcalines, du sulfure jaune vif, insoluble dans un excès. Ce sulfure est également insoluble dans les acides étendus, dans les alcalis, et dans le cyanure de potassium. L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique concentrés bouillants et l'acide sulfurique étendu bouillant dissolvent aisément le sulfure. Les liqueurs qui renferment un très grand excès d'acide, ne sont précipitées par l'hydrogène sulfuré qu'après addition de beaucoup d'eau.

Les *sulfures de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel*, hydratés et fraîchement préparés, précipitent les sels de cadmium à l'état de sulfures (Anthon, *Journ. für prakt. Chem.*, X, 353).

Le *phosphate de soude* donne un précipité blanc de phosphate de cadmium soluble dans les acides.

L'*acide oxalique* et les *oxalates alcalins* fournissent un précipité blanc d'oxalate, insoluble dans les oxalates alcalins, très soluble dans l'ammoniaque.

Le *cyanure de potassium* donne un précipité blanc de cyanure de cadmium, facilement soluble dans un excès du réactif; la solution est précipitée par l'hydrogène sulfuré.

(1) Le sucre empêche la précipitation.

Le *ferrocyanure de potassium* donne du ferrocyanure de cadmium blanc soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *ferricyanure de potassium* fournit du ferricyanure jaune, également soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *sulfocyanure de potassium* ne précipite pas les sels de cadmium, même après addition d'acide sulfureux.

L'*hyposulfite de soude* précipite du sulfure dans les solutions neutres (Follénius).

Les *chromates, succinates, benzoates alcalins*, ainsi que la *teinture de noix de galle*, ne donnent pas de précipité.

Le *zinc métallique* précipite le cadmium de ses dissolutions, sous forme de dendrites cristallines.

Caractères des sels de cadmium dans la voie sèche. — Les sels de cadmium à acide volatil se détruisent à la chaleur rouge en laissant de l'oxyde anhydre.

Sur le *charbon* avec du carbonate de soude dans la flamme de réduction, ils donnent du métal, qui se volatilise et s'oxyde de nouveau en traversant la zone extérieure ; il en résulte un enduit jaune brun d'oxyde, qui n'est bien nettement visible qu'après refroidissement.

Avec le *borax* et l'oxyde de cadmium, on obtient une perle incolore à froid, jaune à chaud, qui devient d'un blanc laiteux par une insufflation continue ou intermittente suivant sa saturation.

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES.

Les composés du cadmium ne pourraient, sans inconvénients notables, être ingérés dans l'organisme. B. Wood avait constaté que les vapeurs du cadmium métallique sont suffocantes et toxiques ; elles produisent dans le pharynx une saveur de laiton persistante et désagréable, et occasionnent des maux de tête, de la dyspnée et des nausées (*Chem. News*, 1862, 135).

D'après Marmé (*N. Répert. Pharm.*, XVI, 303), les sels de cadmium, introduits dans l'estomac ou injectés sous la peau, déterminent une inflammation gastrique et intestinale, et provoquent des syncopes et des vomissements. Une dose de 3 à 6 décigrammes ingérée dans l'estomac d'un lapin, détermine la mort ; une dose plus faible suffit en injections sous-cutanées.

L'antidote des sels de cadmium serait l'albumine en présence d'un carbonate alcalin.

Ch. Richet a étudié la toxicité relative des divers métaux sur les poissons et sur les microbes (*Comptes rendus*, XCVII, 1004, et XCIII, 649). Il suffit de $0^{gr},017$ de cadmium par litre pour tuer un poisson en moins de quarante-huit heures :

le mercure, le cuivre, le zinc, le fer, sont plus toxiques ; mais le potassium et l'ammonium, poisons spéciaux des poissons, le sont moins.

D'autre part, il suffit de 0gr,040 de cadmium par litre pour empêcher la putréfaction : le mercure et le zinc sont seuls plus actifs, le cuivre vient après.

SULFATES DE CADMIUM.

L'oxyde de cadmium se dissout dans l'acide sulfurique étendu : la liqueur peut fournir divers sulfates :

$$CdO,SO^3,$$
$$CdO,SO^3 + Aq,$$
$$2\,CdO,SO^3.$$

Le sulfate neutre de cadmium fournit des sulfates ammoniacaux et des sulfates doubles :

$$CdO,SO^3,3\,AzH^3,$$
$$CdO,SO^3,2\,AzH^3,4\,HO,$$

et :

$$AzH^4O,CdO,2\,SO^3 + Aq,$$
$$KO,CdO,2\,SO^3 + Aq,$$
$$NaO,CdO,2\,SO^3 + Aq,$$
$$MgO,CdO,2\,SO^3 + Aq.$$

Nous décrirons successivement ces divers composés.

SULFATE NEUTRE DE CADMIUM.

$$CdO,SO^3 = 104$$
~~CdO,SO~~^{3} = 208

Préparation du sel anhydre. — On l'obtient en chauffant au-dessous du rouge sombre les hydrates cristallisés : sa composition est représentée par CdO,SO^3.

		Calculé.
Cd	= 56	53,85
O	= 8	7,69
SO^3	= 40	38,46
$CdSO^4$	= 104	100,00

Propriétés. — Le sulfate de cadmium anhydre est une poudre blanche friable, de saveur désagréable, qui attire l'humidité de l'air.

Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur; pour un équivalent de sel $CdO,SO^3 = 104$ grammes, la chaleur dégagée est :

$$+ 5^{Cal},4 \quad \text{(Thomsen)},$$
$$+ 5^{Cal},3 \quad \text{(Favre)}.$$

Chaleur d'hydratation :

CdO,SO^3 *anhydre* + HO *solide* = CdO,SO^3,HO, dégage..... + $1^{Cal},6$
Id. + 8/3 HO *sol.* = $CdO,SO^3,8/3\,HO$......... + $2^{Cal},2$

Le sulfate de cadmium anhydre absorbe le gaz ammoniac avec dégagement de chaleur : la masse foisonne, et contient au bout d'une heure ou deux le composé :

$$CdO,SO^3,3\,AzH^3,$$

de composition non analogue au sel de zinc correspondant (Rose).

Le sulfate de cadmium chauffé au rouge sombre perd la moitié de son acide; il reste le sulfate basique :

$$2\,CdO,SO^3.$$

En chauffant jusqu'au rouge blanc, on chasse tout l'acide.

Calciné au rouge dans un courant d'hydrogène, il donne du sulfure de cadmium ainsi qu'un peu de métal, mais non un oxysulfure à la manière du sulfate de zinc (Schüler, *Ann. Pharm.*, LXXXVII, 34).

Propriétés de la dissolution. — La dissolution de sulfate de cadmium peut être obtenue en attaquant par l'acide sulfurique étendu le cadmium (1), l'oxyde ou le carbonate.

La réaction :

$$CdO \textit{ précip.} + SO^3 \,(1 \text{ éq.} = 2 \text{ lit.}) = CdSO^4 \textit{ dissous},$$

dégage par équivalent :

$$+ 11^{Cal},9.$$

Une partie d'eau dissout à 23 degrés, 0p,59 de sel anhydre : la solubilité ne croît pas beaucoup avec la température.

La solution saturée bout à 102 degrés.

L'alcool en précipite une couche huileuse qui ne tarde pas à se transformer en cristaux de sel.

(1) Si l'on se sert du métal, il convient d'ajouter un peu d'acide azotique, que l'on chasse à fin par évaporation, pour avoir du sulfate solide pur.

La concentration spontanée fournit l'hydrate :

$$3(CdO,SO^3),8HO.$$

L'évaporation de la liqueur chaude, additionnée d'acide sulfurique, donne l'hydrate inférieur :

$$CdO,SO^3,HO.$$

La dissolution de sulfate de cadmium est employée en médecine comme astringent, dans les ophtalmies chroniques.

SULFATE DE CADMIUM MONOHYDRATÉ.

$$CdO,SO^3,HO = 113.$$

On l'obtient, en évaporant à chaud une dissolution acide de sulfate de cadmium, ou bien en ajoutant de l'acide sulfurique concentré à une dissolution saturée du même sel (Kühn, von Hauer).

Il se forme de petits cristaux peu nets, qui séchés sur du papier renferment CdO,SO^3,HO.

		Calculé.	Von Hauer.
CdO	= 64	56,64	56,70
SO^3	= 40	35,40	35,45
HO	= 9	7,96	7,90
$CdSO^4,HO$	= 113	100,00	100,05

La chaleur de dissolution dans l'eau, est par équivalent :

$+ 3^{Cal},1$ (Thomsen),
$+ 3^{Cal},0$ (Favre).

Il perd toute son eau à 100 degrés (?). Au rouge, il dégage de l'acide sulfurique et donne d'abord le sulfate basique $2CdO,SO^3$, puis de l'oxyde.

SULFATE DE CADMIUM ORDINAIRE.

$$CdO,SO^3,8/3HO = 128.$$

On l'obtient par l'évaporation spontanée de la dissolution saturée de sulfate de cadmium.

Ce sont de gros cristaux incolores d'aspect tabulaire qui s'altèrent peu dans l'air.

D'après Stromeyer, la composition de ce sel serait :

$$CdO,SO^3,4HO.$$

Rammelsberg, au contraire, lui attribua la formule :

$$CdO,SO^3,3HO.$$

Enfin von Hauer, guidé par les analogies de forme cristalline avec le sulfate de didyme décrit par Marignac en 1853, se décida pour la formule :

$$CdO,SO^3,8/3HO,$$

qui se trouvait conforme aux recherches rigoureuses qu'il avait entreprises sur ce sujet.

			Calculé.	Von Hauer.
CdO	=	64	50,00	49,54
SO^3	=	40	31,25	31,52
8/3HO	=	24	18,75	18,93
$CdSO^4$,8/3HO	=	128	100,00	99,99

Propriétés. — Les cristaux sont des prismes aplatis d'aspect tabulaire, qui appartiennent au système clinorhombique.

Faces principales :

p, m, $d^{1/2}$, $b^{1/2}$, g^2, $e^{1/2}$, a^1, g^1 (fig. 35).

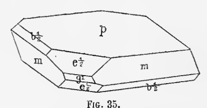


Fig. 35.

Forme primitive :

$$a : b : c = 0,7992 : 1 : 0,69 \text{ (Rammelsberg).}$$

Angles principaux observés :

$m : m$ .... = 109° 34′
$b^{1/2} : b^{1/2}$ .... = 115° 48′
$e^{1/2} : e^{1/2}$ .... = 78° 35′
$p : m$ .... = 112° 32′

La prédominance des bases p rend les cristaux tabulaires.

D'après Rammelsberg, l'isomorphisme cristallographique n'existe pas en

réalité entre ces cristaux et ceux de sulfate de didyme; il y a seulement analogie de forme. Kopp n'a d'ailleurs pas réussi à obtenir des cristaux mixtes par le mélange des liqueurs (*Ber. der Deutsch. chem. Ges.*, 1879, 909).

Les cristaux de sulfate cadmique ont pour densité :

3,05 (Giesecke),
2,939 (Buignet).

La chaleur de dissolution est pour 1 équivalent de sel cristallisé :

$+ 1^{Cal},3$ (Thomsen),
$+ 1^{Cal},5$ (Favre).

Les cristaux s'altèrent peu dans l'air sec ; mais à 100 degrés ils s'effleurissent rapidement en perdant 5/3 HO (von Hauer)(1). Si on chauffe davantage, ils se déshydratent complètement sans fondre ni perdre d'acide sulfurique. Au rouge, il reste d'abord le sel basique $2\,CdO,SO^3$.

D'après Rose, les solutions chaudes laissent déposer des pyramides régulières hexagonales, tronquées au sommet, inaltérables à l'air, qui perdent toute l'eau à 100 degrés. Leur composition serait très voisine, elle serait : $CdO,SO^3,5/2\,HO$.

Cette variété d'hydrate un peu moins stable n'a pas été bien étudiée (*Ann. de Pogg.*, LXXXV, 305).

SULFATE BASIQUE DE CADMIUM.

$2\,CdO,SO^3 = 168.$

Sel anhydre. — Il se produit quand on calcine au rouge le sulfate neutre anhydre ou l'un de ses hydrates.

C'est une poussière blanche, peu soluble dans l'eau. Il se détruit au rouge vif en acide sulfureux, oxygène, et oxyde de cadmium pur (Stromeyer).

Sel hydraté, $2CdO,SO^3,2\,HO$. — 1° Le sel anhydre, traité par l'eau chaude, donne une liqueur qui par refroidissement abandonne des écailles cristallines contenant 1 équivalent d'eau.

2° Kühn a préparé le même sel en précipitant par un alcali un certain volume de solution du sel neutre, et faisant bouillir ensuite avec un volume double de la même solution (*Arch. Pharm.* [2], L, 286).

		Calculé.	Kuhn.
$2\,CdO$	= 128	72,32	72,14
SO^3	= 40	22,60	22,58
HO	= 9	5,08	5,28
$2\,CdO,SO^3,2\,HO$	= 177	100,00	100,00

(1) Eau disparue, pour 100, trouvée : 11,81 ; calculée : 11,72.

SULFATES AMMONIACAUX DE CADMIUM.

Sulfate de cadmium perammoniacal, $CdSO^4,3AzH^3$. — Le sulfate anhydre de cadmium absorbe le gaz ammoniac avec dégagement de chaleur : la masse foisonne et devient pulvérulente. Le produit obtenu contient 3 équivalents de gaz ammoniac :

$$CdO,SO^3,3AzH^3.$$

Ammoniaque pour 100 trouvée : 48,69, calculée : 48,75 (Rose, *Ann. de Pogg.*, XX, 152).

L'eau détruit cette combinaison avec formation de sulfate d'ammoniaque, de sulfate de cadmium, et il se précipite une certaine proportion d'oxyde.

La matière dégage à l'air du gaz ammoniac, surtout si on la chauffe. Ditte a mesuré les tensions de dissociation, qui sont :

A 48° 5'...........	368^{mm}
51° 5'...........	439^{mm}
100°.............	1365^{mm}

Si on extrait le gaz, on arrive au composé :

$$CdO,SO^3,AzH^3,$$

qui ne cède plus d'ammoniac à 100 degrés. Ce serait le *sulfate de cadmium-ammonium :*

$$(AzH^3Cd)O,SO^3.$$

Une chaleur plus forte le détruit : il se sublime une petite quantité de sulfate d'ammoniaque.

Sulfate de cadmium diammoniacal, $CdSO^4,2AzH^3 + Aq$. — En versant dans l'alcool une solution de sulfate de cadmium dans l'ammoniaque concentrée, Malaguti et Sarzeau ont obtenu un précipité cristallin jaunâtre qui leur a paru être :

$$CdO,SO^3,2AzH^3,4HO.$$

En agitant une solution ammoniacale de sulfate de cadmium avec de l'alcool ammoniacal, G. Müller a formé une couche huileuse, qui après plusieurs jours se prend en une poudre cristalline, sans doute identique à celle de Malaguti. Cette poudre redissoute dans l'ammoniaque et additionnée d'alcool ammoniacal fournit quelque temps après, des prismes incolores qui contiennent :

$$CdO,SO^3,2AzH^3,5/2HO.$$

Ces cristaux sont des prismes hexagonaux, basés et modifiés sur les arêtes de base.

Leurs propriétés sont identiques avec celles du composé décrit par Malaguti.

Ils perdent à l'air du gaz ammoniac, et se résolvent en une poudre blanche. Ils se dissolvent dans l'ammoniaque, mais se détruisent au contact de l'eau en sulfate d'ammoniaque et sulfate basique de cadmium.

Voici les analyses données par Malaguti et Sarzeau et par Müller :

		Calculé.	Malaguti.
$2\,AzH^3$	= 34	19,53	19,45
CdO	= 64	36,80	36,50
SO^3	= 40	22,98	24,07
4 HO	= 36	20,69	»
		100,00	»

		Calculé.	Müller.
$2\,AzH^3$	= 34	21,18	20,87
CdO	= 64	39,88	40,18
SO^3	= 40	24,92	25,38
5/2 HO	= 22,5	14,02	»
		100,00	»

SULFATE DOUBLE DE CADMIUM ET D'AMMONIUM.

$$CdO,SO^3 + AzH^4O,SO^3 + 6\,HO = 224.$$

Mitscherlich a obtenu ce sel par l'évaporation spontanée du mélange des deux dissolutions à équivalents égaux.

		Calculé.	Von Hauer.
AzH^3	= 17	7,59	7,66
CdO	= 64	28,57	28,50
$2\,SO^3$	= 80	35,71	35,85
7 HO	= 63	28,12	27,99
		100,00	100,00

Ce sont de petits cristaux incolores et transparents, ou de gros cristaux opaques d'un éclat gras.

Leur forme se rattache au système clinorhombique.

Rapport des axes :

$$a : b : c = 0,743 : 1 : 0,494.$$

Faces observées :

$m, p, h^1, g^1, g^2, g^3, b^{1/2}, d^{1/2}, e^1, a^2$ (fig. 36).

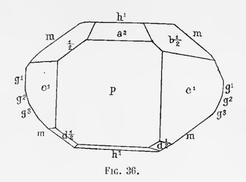


Fig. 36.

Angles principaux observés (Rammelsberg) :

$m : m$.......... = 109° 24
$b^{1/2} : p$......... = 135° 18′
$b^{1/2} : m$........ = 120° 21′

Le développement des bases p donne souvent l'aspect tabulaire.

La densité des cristaux est 2,073 (Schiff).

Ce sel est à peu près inaltérable dans l'air ordinaire, mais il s'effleurit en présence de l'acide sulfurique.

Maintenu à 100 degrés, il perd son eau de cristallisation. Chauffé plus fort brusquement, il fond partiellement dans son eau, et dégage successivement de l'eau, puis du sulfate d'ammoniaque, enfin de l'acide sulfurique, laissant du sulfate basique de cadmium.

SULFATES DOUBLES DE CADMIUM ET DE POTASSIUM.

On a décrit trois sulfates doubles de cadmium et de potassium ; leur formule ne diffère que par la quantité d'eau. Ce sont :

$$KO,CdO,2SO^3 + 3/2\,HO,$$
$$KO,CdO,2SO^3 + 2\,HO,$$
$$KO,CdO,2SO^3 + 6\,HO.$$

Nous allons les décrire successivement.

Sulfate à 3/2 HO. — On le prépare en soumettant à l'évaporation spontanée le mélange des deux sulfates à équivalents égaux. Il se dépose des cristaux transparents à faces brillantes, inaltérables à l'air, qui peuvent atteindre jusqu'à un pouce de longueur (C. von Hauer, *Ann. de Pogg.*, CXXXIII, 176).

			Calculé.	Von Hauer.
			—	—
CdO	=	64	31,28	»
KO	=	47	23,02	22,87
$2SO^3$	=	80	39,11	39,11
3/2 HO	=	13,5	6,59	6,61
$CdKS^2O^8$,3/2 HO	=	204,5	100,00	»

Les cristaux sont clinorhombiques :

$$a : b : c = 0{,}987 : 1 : 2{,}025 \text{ (Krenner).}$$

Faces observées :

h^1, a^1, o^1, e^1, m, d^1, $d^{3/2}$ (fig. 37)

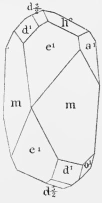


Fig. 37.

Angles principaux observés :

$h^1 : a^1$ .... = 52° 30′
$m : m$ .... = 92° 39′
$h^1 : e^1$ .... = 63° 3′
$e^1 : m$ .... = 45° 39′

Les faces prismatiques m sont striées parallèlement à la face h^1.

Sulfate à 2 HO. — On évapore à chaud la solution des deux sulfates pris à équivalents égaux. La liqueur abandonnée au refroidissement donne pour une concentration convenable quelques jolis cristaux qui contiennent le sel double à 2 HO (von Hauer, *loc. cit.*).

			Calculé.	Von Hauer.
			—	—
CdO	=	64	30,60	30,86
KO	=	47	22,53	»
$2SO^3$	=	80	38,27	38,48
2 HO	=	18	8,60	8,30
$CdKS^2O^8$,2 HO	=	209	100,00	»

Les cristaux qui forment d'ordinaire de petites tables ou des houppes, appartiennent au système triclinique (A. Krenner).

Faces observées :

p, m, t, h^1, g^1, e^1 (fig. 38).

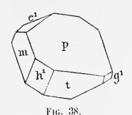


Fig. 38.

Angles principaux observés :

$p : m$..........	=	79° 54′
$p : t$...........	=	94° 27′
$m : t$..........	=	101° 10′
$p : e^1$..........	=	54° 27′

Ils sont isomorphes du séléniate double correspondant.

Ce sel s'effleurit lentement à l'air et se transforme en hydrate à 3/2 HO.

Sulfate double à 6 HO. — Ce sel, signalé par Mitscherlich, est assez difficile à obtenir pur. D'après von Hauer, le meilleur moyen consiste à saturer avec du carbonate de cadmium une solution de sulfate acide de potasse ; la liqueur, additionnée d'un peu d'acide sulfurique, est abandonnée à l'évaporation spontanée. On obtient des cristaux contenant le sel :

$$CdO,KO,2SO^3,6HO,$$

fréquemment souillé par la présence d'autres hydrates, et aussi par de petits cristaux de sulfate de potasse qui recouvrent parfois les grandes facettes.

			Calculé.	Von Hauer.
CdO..............	=	64	26,12	26,54
KO...............	=	47	19,18	20,23
$2SO^3$.............	=	80	32,66	33,73
6 HO..............	=	54	22,04	19,50
$CdKS^2O^8,6HO$.......	=	245	100,00	100,00

Ces cristaux sont isomorphes du sel analogue d'ammonium. D'abord très brillants, ils s'effleurissent extraordinairement vite et finissent par donner le sel à 3/2 HO (von Hauer, *Wien. Akad. Ber.*, 1855, XV, 42).

Le poids spécifique de ce sel est 2,438 (Schiff.).

SULFATE DOUBLE DE CADMIUM ET DE SODIUM.

$NaO,CdO,2SO^3,2HO = 193.$

Le mélange des solutions des deux sulfates ne cristallise que difficilement : la présence d'un léger excès d'acide sulfurique facilite le dépôt. Il se forme de petits cristaux mamelonnés peu nets (von Hauer, *Wien. Akad Ber.*, 1855, XV, 43).

			Calculé.	Von Hauer.
NaO...............	=	31	16,06	16,37
CdO...............	=	64	33,17	32,71
$2SO^3$..............	=	80	41,45	41,57
2HO..............	=	18	9,32	9,35
$NaCdS^2O^8,2HO$......	=	193	100,00	100,00

SULFATE DOUBLE DE CADMIUM ET DE MAGNÉSIUM.

$MgO,CdO,2SO^3,14HO.$

Ce sont des prismes quadratiques modifiés, très efflorescents, qui contiennent 14 HO.

Eau pour 100, trouvée : 43,1 ; calculée : 43,45.

Sa densité est 1,983.

Quand on le chauffe, il se déshydrate complètement.

Desséché en présence d'acide sulfurique, il abandonne 8 HO, et il reste une poudre blanche qui contient:

$$MgO,CdO,2SO^3,6HO,$$

Celle-ci renferme pour cent, 24,77 d'eau; trouvé : 25,1 (Schiff, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CIV, 325 et CVII, 64).

HYPOSULFATE DE CADMIUM.

$CdO,S^2O^5,6HO = 190.$

On prépare l'hyposulfate de cadmium en dissolvant le carbonate de cadmium dans l'acide hyposulfurique et laissant évaporer la liqueur (Heeren, *Ann. de Pogg.*, VII, 183).

On obtient des cristaux incolores, souvent assez volumineux, déliquescents, dont la densité est 2,272.

Ils contiennent 6 équivalents d'eau (Topsoë, *Wien. Akad. Ber.*, 65).

Les cristaux sont tricliniques.

Forme primitive :

$$a : b : c = 1{,}203 : 1 : 0{,}9797.$$

Faces observées :

p, t, h^1, g^1, c^1, e^1 (fig. 39).

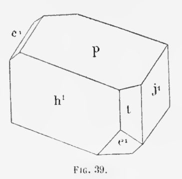


Fig. 39.

Angles principaux observés :

$h^1 : g^1$	=	67° 42',5
$t : h^1$	=	117° 51'
$p : h^1$	=	106° 47'
$p : g^1$	=	89° 15'
$c^1 : h^1$	=	130° 36'

Les cristaux sont le plus souvent tabulaires selon h^1. Clivage parfait selon h^1, faible selon t.

HYPOSULFATE DE CADMIUM AMMONIACAL.

$$CdO,S^2O^5,2AzH^3 = 170.$$

L'hyposulfate de cadmium, dissous dans l'ammoniaque concentrée chaude, donne à l'évaporation spontanée une poudre cristalline très ténue, qui contient l'hyposulfate ammoniacal, souillé par une petite quantité d'oxyde hydraté et d'hyposulfate de cadmium (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, LVIII, 298).

			Calculé.	Rammelsberg.
$2AzH^3$	=	34	20,00	18,32
CdO	=	64	37,65	38,12
S^2O^5	=	72	42,35	»
$CdS^2O^6,2AzH^3$	=	170	100,00	»

Ces cristaux se détruisent au contact de l'eau pure.

SULFITE DE CADMIUM.

$CdO,SO^2 = 96$.

Préparation. — 1° Le cadmium métallique se dissout dans une solution d'acide sulfureux sans dégagement d'hydrogène, et il se forme à la fois du sulfite et du sulfure de cadmium (Fordos et Gélis, *Comptes rendus*, XVI, 1070).

2° On peut obtenir la dissolution saturée de sulfite de cadmium en dirigeant un courant de gaz sulfureux à travers de l'eau qui tient en suspension du carbonate.

En évaporant la solution du sel, on obtient le sulfite anhydre, sous forme d'une masse cristalline (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, LXXIV, 249).

			Calculé.	Rammelsberg.
CdO	=	64	66,67	66,25
SO^2	=	32	33,33	»
$CdSO^3$	=	96	100,00	»

Propriétés. — Le sulfite anhydre est un sel cristallin, peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus et dans l'ammoniaque chaude. Il s'oxyde lentement à l'air. Chauffé il donne de l'acide sulfureux, et laisse un résidu jaunâtre, formé d'oxyde, de sulfure et de sulfate.

SULFITE DE CADMIUM HYDRATÉ.

$CdO,SO^2,2HO = 114$.

Quand on ajoute de l'alcool absolu à une dissolution de sulfite de cadmium, on obtient un précipité gélatineux semblable à l'hydrate d'alumine, qui se transforme en petits cristaux blanc argenté de sel hydraté $CdO,SO^2,2HO$ (Muspratt, *Philos. Mag.* [3], XXX, 414).

			Calculé.	Muspratt.
CdO	=	64	56,14	»
SO^2	=	32	28,07	27,98
2 HO	=	18	15,79	15,90
$CdSO^3 2HO$	=	114	100,00	»

SULFITE DE CADMIUM AMMONIACAL.

$$2(CdO,SO^2),AzH^3 = 209.$$

Le sulfite de cadmium se dissout dans l'ammoniaque chaude. La liqueur abandonne au refroidissement une poudre cristalline ou de très petits prismes brillants.

			Calculé.	Rammelsberg.
AzH^3	=	17	8,14	7,97
$2CdO$	=	128	61,24	61,26
$2SO^2$	=	64	30,62	»
$2(CdSO^3),AzH^3$	=	209	100,00	»

Ce sel dégage à l'air de l'ammoniaque. Au contact de l'eau, il se détruit en oxyde et sulfite de cadmium (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, LXVII, 256).

SULFITE DOUBLE DE CADMIUM ET D'AMMONIUM.

$$AzH^4O,CdO,2SO^2 = 154.$$

Schüler l'a obtenu en saturant d'ammoniaque une solution aqueuse de chlorure de cadmium, puis dirigeant dans la liqueur limpide un courant de gaz acide sulfureux (*Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVII).

C'est un précipité blanc cristallin anhydre.

			Calculé.	Schüler.
AzH^4O	=	26	16,88	16,08
CdO	=	64	41,56	41,87
$2SO^2$	=	64	41,56	42,05
$AzH^4CdS^2O^6$	=	154	100,00	100,00

Il est presque insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans un excès d'acide sulfureux. Chauffé à l'air, il dégage du sulfite d'ammoniaque, et laisse un mélange d'oxyde et de sulfate de cadmium.

HYPOSULFITE DE CADMIUM.

On le prépare en saturant exactement l'hyposulfite de baryte, par le sulfate cadmique : il est si soluble dans l'eau et l'alcool qu'on ne peut l'obtenir solide.

La solution arrivée à consistance sirupeuse, dégage de l'acide sulfureux, et dépose du soufre et du sulfure (Berzelius).

TÉTRATHIONATE DE CADMIUM.

Kessler l'a obtenu par l'action du tétrathionate de plomb sur le sulfate de cadmium. C'est une masse cristalline déliquescente, dont la dissolution se décompose peu à peu (*Ann. de Pogg.*, LXXIV, 249).

SÉLÉNIATE DE CADMIUM.

$CdO,SeO^3,2HO = 145,7.$

On obtient la dissolution de séléniate de cadmium en dissolvant l'oxyde dans l'acide sélénique. Cette liqueur abandonnée à l'évaporation spontanée, ou concentrée au feu, abandonne des cristaux incolores, transparents, très brillants, qui renferment 2 HO (von Hauer, *Wien. Akad. Ber.*, XXXIX, 299).

		Calculé.	Von Hauer.
CdO	= 64	43,92	43,38
SeO^3	= 63,7	43,72	43,56
$2HO$	= 18	12,36	12,33
$CdSeO^4,H^2O^2$	= 145,7	100,00	99,27

Les cristaux sont orthorhombiques, isomorphes du séléniate dihydraté de manganèse (Topsoë).

Faces observées :

$$a^{1/2},\ g^1,\ b^{1/2}$$

Rapport des axes :

$$a : b : c = 0,9753 : 1 : 0.8764.$$

Angles principaux observés :

$$b^{1/2} : b^{1/2} \ldots\ldots = 113^\circ\ 48'$$
$$b^{1/2} : g^1 \ldots\ldots = 122^\circ\ 30'$$
$$a^{1/2} : a^{1/2} \ldots\ldots = 58^\circ\ 11'$$

Le grand développement des faces g^1 donne l'aspect tabulaire.

Clivage selon g^1.

La densité est 3,632.

Le sel est inaltérable à l'air; à 100 degrés, il perd la moitié de son eau, soit pour 100, 6,13 (von Hauer a trouvé : 6,18).

Il est très soluble : ses solutions se sursaturent facilement.

SÉLÉNIATES DOUBLES DE CADMIUM ET D'AMMONIUM.

Il existe deux hydrates du séléniate double de cadmium et d'ammonium. La dissolution des deux séléniates simples, pris à équivalents égaux, donne à la température ordinaire des cristaux contenant 6 HO ; si le dépôt a lieu vers 70 degrés, le sel ne renferme que 2 HO (Topsoë, *loc. cit.*).

1° $AzH^4O,CdO,2SeO^3,2HO$. — Ce sont de gros prismes incolores transparents inaltérables à l'air, du système triclinique (Topsoë, *loc. cit.*).

Faces principales observées :

$$m,\ h^1,\ g^1,\ b^{3/2},\ \text{et aussi}\ c^{3/2},\ d^{3/2}.$$

Angles observés :

$$h^1 : g^1 \dots\dots\dots = 119°\ 11'$$
$$c^{3/2} : b^{3/2} \dots\dots\dots = 90°\ 27'$$

Clivages selon h^1 et g^1.

Leur densité est 3,376. Ils sont très solubles dans l'eau.

2° $AzH^4O,CdO,2SeO^3,6HO$. — Il se présente sous la forme de grandes tables incolores, d'aspect porcelanique, inaltérables dans l'air froid, mais s'effleurissant déjà à 80 degrés (Topsoë).

Ces cristaux sont clinorhombiques, isomorphes des sels correspondants de zinc, de manganèse, de fer, de cuivre, etc.

Forme primitive :

$$a : b : c = 0{,}739 : 1 : 0{,}500.$$

Faces observées :

$$p,\ m,\ h^1,\ g^1,\ g^2,\ g^3,\ b^{1/2},\ e^1,\ a^{1/2}.$$

La face p très développée donne l'aspect tabulaire ; m prédomine dans la zone prismatique ; e^1, $b^{1/2}$, $a^{1/2}$ sont peu développées.

Angles principaux mesurés :

$$m : m \dots\dots\dots = 109°\ 27'$$
$$e^1 : e^1 \dots\dots\dots = 128°\ 40'$$
$$p : a^{1/2} \dots\dots\dots = 115°\ 37'$$
$$m : g^3 \dots\dots\dots = 160°\ 32'$$
$$g^2 : g^1 \dots\dots\dots = 154°\ 51'$$

La densité des cristaux est 2,307. A l'air ils se transforment, au-dessus de 20 degrés, en sel double dihydraté. Leur solubilité est très grande.

SÉLÉNIATE DOUBLE DE CADMIUM ET DE POTASSIUM.

$KO,CdO,2\,SeO^3,2\,HO = 256,4.$

Le mélange des deux sels simples, cristallise à toute température, en donnant l'hydrate $KO,CdO,2\,SeO^3,2\,HO$ (von Hauer, *Wien. Akad. Ber.*, LIV, 209).

		Calculé.	Von Hauer.
KO	= 47	18,33	18,40
CdO	= 64	24,96	25,23
$2SeO^3$	= 127,4	49,69	49,08
2HO	= 18	7,02	7,86
$KCdSe^2O^8,H^2O^2$	= 256,4	100,00	100,57

Ce sont des cristaux incolores d'aspect tabulaire : ils se rapportent au système triclinique, et sont isomorphes des sels correspondants de manganèse et de zinc, et aussi des sulfates doubles de potasse et de manganèse ou de fer, décrits par Marignac.

Ils sont inaltérables à l'air.

SÉLÉNITE DE CADMIUM.

L'acide sélénieux ne précipite pas les sels de cadmium. Mais en versant du sélénite d'ammoniaque dans du chlorure de cadmium on obtient un précipité blanc gélatineux, qui se colore à l'air en jaune orangé. Il est soluble dans l'acide sélénieux. Cette combinaison a été mal étudiée.

TELLURITE DE CADMIUM.

En ajoutant du tellurite de soude à une solution de nitrate de cadmium, on obtient un précipité blanc gélatineux, qui par la dessiccation se brise en petits fragments de cassure cireuse.

Il donne avec l'acide nitrique une liqueur incolore, avec l'acide chlorhydrique une liqueur jaune (Oppenheim).

TELLURATE DE CADMIUM.

La double décomposition donne une poudre blanche amorphe, soluble dans l'acide chlorhydrique.

CHLORATE DE CADMIUM.

$$CdO,ClO^5,2HO = 157,5$$
$$Cd(ClO^3)^2,2H^2O = 315$$

Le chlorate de cadmium s'obtient en précipitant le chlorate de baryte par le sulfate de cadmium ; la liqueur évaporée sur l'acide sulfurique fournit des prismes incolores (Wächter, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXX, 321).

		Calculé.	Wächter.
CdO............ =	64	40,63	40,56
ClO^5............ =	75,5	47,94	»
2HO............ =	18	11,43	»
$CdClO^6,H^2O^2$.... . =	157,5	100,00	»

Ces cristaux sont déliquescents et très solubles dans l'alcool. Ils fondent à 80 degrés et dégagent de l'oxygène en même temps que l'eau, qui entraîne aussi du chlore.

Après la calcination, il reste un mélange de chlorure cadmique soluble dans l'eau et d'oxychlorure blanc insoluble : ce dernier est peu à peu détruit par l'acide carbonique de l'air, qui donne du carbonate de cadmium et du chlorure de cadmium.

PERCHLORATE DE CADMIUM.

$$CdO,ClO^7 = 155,5$$
$$Cd(ClO^4)^2 = 311$$

La dissolution d'oxyde de cadmium dans l'acide perchlorique étendu donne, quand on l'évapore, une masse cristalline transparente, déliquescente, soluble dans l'alcool (Sérullas, *Ann. de chim. et de phys.*, XLVI, 305).

BROMATE DE CADMIUM.

On prépare la dissolution de bromate de cadmium en précipitant le bromate de baryte par le sulfate cadmique. La liqueur filtrée, évaporée sur l'acide sulfurique, a donné à Rammelsberg du bromate monohydraté :

$$CdO,BrO^5,HO.$$

Topsoë a obtenu des cristaux de bromate bihydraté :

$$CdO,BrO^5,2HO.$$

Nous allons décrire successivement ces deux hydrates.

1° $CdBrO^6,HO$. — Rammelsberg (*Ann. de Pogg.*, LV, 74) l'a obtenu sous forme de prismes incolores hyalins.

		Calculé.	Rammelsberg.
CdO..............	= 64	33,16	33,38
BrO^5.............	= 120	62,18	61,92
HO...............	= 9	4,66	4,70
$CdBrO^6,HO$........	= 193	100,00	100,00

Les cristaux sont clinorhombiques (fig. 40).
Forme primitive :

$$a : b : c = 1,095 : 1 : 0,730.$$

Faces observées :

$$m,\ h^1,\ a^1,\ o^1,\ e^1.$$

Il y a en outre une modification inclinée sur l'angle *a*

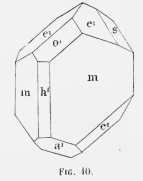


Fig. 40.

Angles principaux observés :

$$m : m \ldots\ldots\ldots = 86°\ 40'$$
$$o^1 : m \ldots\ldots\ldots = 117°\ 42'$$
$$e^1 : e^1 \ldots\ldots\ldots = 109°\ 30'$$

Souvent les cristaux sont allongés dans le sens de la zone m, e^1, o^1, s. Mâcles selon o^1.

Ce sel se dissout dans 0,8 partie d'eau froide.

Chauffé, il se détruit en dégageant du brome et de l'oxygène, et il reste un mélange brun d'oxyde et de bromure de cadmium.

2° $CdBrO^6,2HO$. — Les cristaux sont orthorhombiques.

Forme primitive :

$$a : b : c = 0{,}988 : 1 : 0{,}739.$$

Faces observées :

$$p,\ g^1,\ m,\ h^3,\ a^1,\ e^1,\ e^{1/2},\ b^{1/2}\ \text{(fig. 41)}.$$

Il y a aussi des octaèdres *s*, *v* sur les angles *a* et *e*.

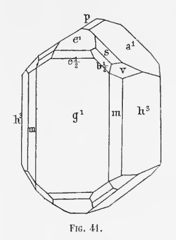


Fig. 41.

Angles principaux observés :

$$a^1 : a^1 \ldots\ldots\ldots = 106^\circ\ 25'$$
$$h^3 : h^3 \ldots\ldots\ldots = 52^\circ\ 36'$$
$$p : p \ldots\ldots\ldots\ldots = 90^\circ\ 40'$$

La densité des cristaux est 3,758 (Topsoë, *Wien. Akad. Ber.*, 66)

BROMATE DE CADMIUM AMMONIACAL.

$3AzH^3,2(CdO,BrO^5)$.

La dissolution concentrée de bromate de cadmium, additionnée d'ammoniaque jusqu'à redissolution du précipité qui s'est formé, donne quand on l'évapore en présence de chaux vive, de petits cristaux blancs de bromate ammoniacal (Rammelsberg, *loc. cit.*).

		Calculé.	Rammelsberg.
CdO	= 64	30,55	30,52
BrO^5	= 126	57,28	»
$3/2AzH^3$	= 25,5	12,17	12,71
$3/2AzH^3,CdBrO^6$ ...	= 209,5	100,00	»

Ces cristaux se détruisent promptement quand on les chauffe ou quand on les traite par l'eau.

IODATE DE CADMIUM.

$$CdO,IO^5 = 231$$
$$\text{-Gd}(I\text{-}O^3)^2 = 462$$

Quand on mélange des dissolutions concentrées d'iodate de soude et d'acétate de cadmium, on obtient un précipité blanc, d'abord volumineux, qui ne tarde pas à se transformer en une poudre cristalline. Cette poudre desséchée est formée par de l'iodate de cadmium anhydre CdO,IO^5.

Ce sel est très peu soluble dans l'eau ; il se dissout mieux dans l'acide azotique et l'ammoniaque.

Chauffé, il se détruit en dégageant de l'oxygène et des vapeurs d'iode ; il reste une matière rouge brunâtre formée d'une sorte d'oxyiodure qui ne cède pas d'iodure à l'eau, mais qui abandonne de l'iode quand on ajoute de l'acide nitrique (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, XLIV, 566).

PÉRIODATES DE CADMIUM.

Rammelsberg a décrit plusieurs periodates de cadmium ; les voici par ordre croissant de basicité :

CdO,IO^7,
$2\,CdO,IO^7,9\,HO$,
$3\,CdO,IO^7,5\,HO$,
$4\,CdO,IO^7,3\,HO$,

les deux derniers n'étant peut-être que des mélanges.

1° CdO,IO^7. — Le carbonate de cadmium, maintenu au contact d'une solution chaude d'acide periodique, se transforme en une poudre lourde, blanche, qui séchée à l'air présente cette composition (On ne peut guère éviter la présence d'une quantité variable du sel à $4\,CdO$) :

		Calculé.	Rammelsberg.
Cd	= 56	22,67	25,37 (moyenne).
I	= 127	51,42	49,53
8O	= 64	25,91	»
$CdIO^8$	= 247	100,00	

2° $2\,CdO,IO^7,9\,HO$. — Les eaux mères acides du sel précédent, abandonnées

à l'évaporation spontanée, fournissent de petits cristaux incolores peu nets qui contiennent $2\,CdO,IO^7,9\,HO$.

		Calculé.	Rammelsberg.
2Cd	= 112	28,57	26,41
I	= 127	32,40	32,90
9O	= 72	18,37	»
9HO	= 81	20,66	»
$Cd^2IO^9,9HO$	= 392	100,00	»

Ce sont de très petites tables rectangulaires, qui dérivent d'un prisme orthorhombique :

$$a : b : c = 0,595 : 1 : 0,795.$$

Faces observées :

$$m,\ e^1,\ g^1,\ g^3.$$

Angles principaux :

$m : m$ .... = 118° 30′
$m : g^1$ .... = 120° 45′
$e^1 : g^1$ .... = 128° 30′
$g^3 : g^3$ .... = 80° 6′

L'aspect tabulaire provient du développement des faces g^1.

Ce sel est insoluble dans l'eau. Chauffé au sein de ce liquide, il se transforme en une poudre jaunâtre plus basique contenant l'un des sels qui suivent.

3° $3\,CdO,IO^7,5\,HO$. — Quand on verse goutte à goutte dans le sulfate de cadmium du periodate de soude monobasique NaO,IO^7, on obtient un précipité blanc très dense ; mais la précipitation est très incomplète.

Cette poudre lavée à l'eau chaude, puis séchée à l'air, contient, d'après l'analyse ci-dessous, $10/3\,CdO,IO^7,5\,HO$. Rammelsberg lui a attribué une formule voisine un peu plus simple :

		Calculé.	Rammelsberg.
3Cd	= 168	40,00	41,68
I	= 127	30,24	28,96
10O	= 80	19,05	»
5HO	= 45	10,71	»
$Cd^3IO^{10},5HO$	= 420	»	»

4° $4\,CdO,IO^7,3\,HO$. — C'est la composition assignée par Rammelsberg à la poudre blanche obtenue par la digestion du carbonate de cadmium dans l'acide periodique (voy. le 1er sel), quand on opère en présence d'un excès d'acide.

Ce n'est sans doute qu'un mélange. Voici l'analyse donnée par l'auteur (*Ann. de Pogg.*, CXXXIV, 516) :

		Calculé.	Rammelsberg.
4Cd	= 224	48,07	46,58
I	= 127	27,25	28,37
11 O	= 88	18,88	»
3 HO	= 27	5,80	»
$Cd^4IO^{11},3HO$	= 466	100,00	»

AZOTATE DE CADMIUM.

$CdO,AzO^5,4HO = 154$
~~$CdAz^2O^6,4H^2O$~~ $= 308$

Le cadmium ou l'oxyde de cadmium, dissous dans l'acide nitrique, donnent la dissolution d'azotate de cadmium.

La liqueur évaporée donne des prismes ou des aiguilles radiées (Stromeyer). Les cristaux renferment 4 équivalents d'eau.

		Calculé.	Stromeyer.
CdO	= 64	41,56	42,15
AzO^5	= 54	35,07	35,78
4 HO	= 36	23,37	22,07
$CdAzO^6,4HO$	= 154	100,00	100,00

Ce sont des cristaux déliquescents très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool (Children).

Leur densité est 2,45 (Clarke).

La densité des solutions aqueuses a été déterminée par B. Franz (*Journ. f. prakt. Chem.*, 1872 [2], V, 293), à la température de 17°,5 :

Poids d'azotate anhydre dans 100 parties de solution.	Densité
5	1,0528
10	1,0978
15	1,1516
20	1,2134
25	1,2842
30	1,3566
35	1,4372
40	1,5372
45	1,6474
50	1,7608

Les cristaux fondent à 59°,5 dans leur eau de cristallisation, et l'ébullition se produit à 132 degrés, d'après Ordway (*Silliman Amer. Journ.* [2], XXVII,

14). Le liquide qui demeure longtemps limpide dégage toute l'eau en même temps qu'une certaine proportion d'acide azotique. Il reste une masse blanche, qui est insoluble à chaud ou à froid dans l'acide azotique monohydraté. Elle se dissout incomplètement dans l'eau chaude, qui par refroidissement dépose des paillettes nacrées de sous-nitrate cadmique (A. Ditte, *Ann. de chim. et de phys.* [5], XVIII, 341).

Le nitrate desséché, chauffé au rouge, perd tout l'acide nitrique et laisse de l'oxyde de cadmium anhydre sous forme de très petits octaèdres d'un bleu noir (Schüler, *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVII, 43).

AZOTATE BASIQUE DE CADMIUM.

$$2\,CdO,AzO^5,3\,HO.$$

En traitant par l'oxyde de plomb, le nitrate de cadmium, H. Klinger a obtenu, en même temps qu'un sous-nitrate de plomb $2\,PbO,HO,AzO^5$, un sous-nitrate de cadmium :

$$2\,CdO,AzO^5,3\,HO,$$

sous forme de petites tables rhombiques nacrées (*Ber. d. Deutsch. chem. Gesell.*, XVI, 997).

Ce sel doit être identique au nitrate basique, que Ditte a préparé en calcinant modérément le nitrate cristallisé et reprenant par l'eau chaude le résidu (voy. ci-dessus).

Chauffé, le sous-nitrate fond et se décompose bientôt après, en laissant un résidu d'oxyde anhydre.

AZOTITES DE CADMIUM.

On a décrit un azotite neutre de cadmium :

$$CdO,AzO^3,HO,$$

et aussi un nitrite basique anhydre :

$$2\,CdO,AzO^3.$$

Il existe plusieurs azotites doubles de cadmium et de potassium ; ces sels, tous anhydres, sont :

$$KCd^2O^3,3\,AzO^3,$$
$$K^2CdO^3,3\,AzO^3,$$
$$KCdO^2,2\,AzO^3.$$

Nous allons décrire successivement ces divers composés.

AZOTITE NEUTRE DE CADMIUM.

$$CdO,AzO^3,HO = 111$$
$$Cd(AzO^2)^2,H^2O = 222$$

La solution d'azotite neutre s'obtient par la double décomposition du sulfate de cadmium et de l'azotite de baryte. Cette liqueur, évaporée doucement, donne une masse cristalline jaunâtre, déliquescente, qui contient le sel CdO, AzO^3,HO (Lang, *Vet. Akad. Handl.*, 1860).

CdO pour 100, trouvé : 57,25; calculé : 57,66.

On obtient un sel basique quand on chauffe le sel ou sa dissolution aqueuse.

AZOTITE BASIQUE DE CADMIUM.

$$2\,CdO,AzO^3 = 166.$$

Hampe l'a obtenu en traitant le sel neutre par l'eau ou par l'alcool absolu : c'est une poudre blanchâtre, insoluble dans l'eau (1) (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXV, 334).

AZOTITES DOUBLES DE CADMIUM ET DE POTASSIUM.

1° KO,2 CdO,3 AzO^3. — Hampe a obtenu ce sel en évaporant à une douce chaleur le mélange des deux dissolutions (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXV, 334).

		Calculé.	Hampe.
KO	= 47	16,30	16,42
2 CdO	= 128	44,27	44,26
3 AzO^3	= 114	39,43	»
KCd^2,3 AzO^4	= 289	100,00	»

Ce sont des cristaux cubiques, légèrement jaunâtres, inaltérables à l'air. Ils sont solubles dans l'eau, d'où ils peuvent recristalliser; cette solution s'altère peu quand on la chauffe. Ils sont peu solubles dans l'alcool absolu.

2° KO,CdO,2 AzO^3. — Lang a préparé ce composé en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution d'acétate de cadmium mélangée avec un grand excès d'azotite de potasse (*loc. cit.*).

(1) CdO pour 100, trouvé : 76,45; calculé : 77,11.

D'après Hampe, il se dépose aussi des eaux mères du sel précédent.

		Calculé.	Lang.
KO	= 47	25,13	25,05
CdO	= 64	34,23	34,07
2 AzO³	= 76	40,64	41,17
KCd,2 AzO⁴	= 187	100,00	100,29

Ce sont des prismes allongés un peu jaunâtres, très brillants, semblables aux cristaux de nitre. D'après Topsoë (*Wien. Akad. Ber.*, LXXIII, 1876), ils dérivent du système orthorhombique :

$$a : b : c = 0{,}538 : 1 : 0{,}963.$$

Faces observées :

$$m,\ g^1,\ g^3,\ e^2,\ e^{1/2}.$$

Angles principaux :

$m : m$	= 123° 24′	
$e^2 : e^2$	= 134° 10′	
$e^{1/2} : e^{1/2}$	= 54° 50′	
$m : g^1$	= 118° 18′	⋆
$g^3 : g^1$	= 136° 50′	
$e^2 : g^1$	= 152° 33′	⋆

Les cristaux sont prismatiques selon *m*.

Ils sont très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. La solution ne s'altère pas quand on la chauffe : elle est neutre aux réactifs colorés.

3° 2 KO,CdO,3 AzO³. — Ce sel se dépose quand on continue la concentration des eaux mères qui ont fourni le précédent (Lang).

		Calculé.	Lang.
2 KO	= 94	34,56	34,32
CdO	= 64	23,53	23,39
3 AzO³	= 114	41,91	42,40
K²Cd,3 AzO⁴	= 272	100,00	100,01

Ce sont des tables rectangulaires jaunâtres, peu brillantes, très solubles. La solution a une réaction alcaline; évaporée, elle donne d'abord des cristaux du sel normal KO,CdO,2 AzO³, ensuite des cristaux du sel lui-même.

PHOSPHATES DE CADMIUM.

Phosphate neutre, 3 CdO,PhO⁵ = 263. — 1° Le phosphate de soude 2 NaO, HO,PhO⁵, versé dans la solution d'un sel de cadmium, donne un précipité de phosphate tribasique (Stromeyer).

2° Le pyrophosphate de cadmium chauffé avec de l'eau pendant cinq à six heures en tube scellé vers 300 degrés, se transforme en phosphate acide qui est dissous et en phosphate tribasique insoluble (Reynoso, *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLV, 107).

		Calculé.	Stromeyer.
3 CdO	= 192	73,01	69,28
PhO^5	= 71	26,99	30,72
Cd^3PhO^8	= 263	100,00	100,00

C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau; elle fond au rouge vif en un verre transparent.

Phosphate acide. — Reynoso l'a obtenu dissous, en traitant par l'eau en tube scellé vers 300 degrés pendant plusieurs heures le pyrophosphate de cadmium. L'évaporation de la liqueur fournit une masse gommeuse de phosphate acide. L'alcool le dédouble en phosphate tribasique insoluble et acide phosphorique libre (*loc. cit.*).

PHOSPHATE DOUBLE DE CADMIUM ET D'AMMONIUM.

$2(AzH^4O, 2CdO, PhO^5), 5HO$.

Quand on verse goutte à goutte la solution neutre d'un sel de cadmium dans celle de phosphate d'ammoniaque, on obtient un précipité blanc volumineux, qui en présence d'un grand excès de phosphate d'ammoniaque se transforme au bout de vingt-quatre heures en écailles cristallines d'un éclat nacré, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'ammoniaque et dans les acides (Drewsen, *Gmelin-Krauts Handb.*, 1875, III [1], 74).

La substance desséchée à l'air, contient 5/2 équivalents d'eau de cristallisation.

		Calculé.	Drewsen.
AzH^4O	= 26	10,60	10,63
2 CdO	= 128	51,72	51,79
PhO^5	= 71	28,68	28,58
5/2 HO	= 22,5	9,10	»
$AzH^4Cd^2PhO^8, 5/2HO$	= 247,5	100,00	»

PYROPHOSPHATE DE CADMIUM.

$2CdO, PhO^5 = 199$.

Pyrophosphate anhydre. — Le pyrophosphate de soude fournit avec la solution de sulfate de cadmium, un précipité blanc pulvérulent, qui séché,

contient $2\,CdO,PhO^5$ (Schwarzenberg, *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXV, 153).

		Calculé.	Schwarzenberg.
2CdO	= 128	64,32	63,65
PhO^5	= 71	35,68	36,35
Cd^2PhO^7	= 199	100,00	100,00

Ce sel est insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, le pyrophosphate de soude et les acides. Il ne se dissout pas dans les alcalis.

Chauffé avec de l'eau pendant cinq à six heures en tube scellé de 280 à 300 degrés, il se transforme en phosphate acide qui se dissout et en phosphate tribasique insoluble (Reynoso).

Calciné au rouge dans un courant d'hydrogène, il se détruit, en produisant un peu de phosphure gazeux et laissant une masse saline blanche.

Pyrophosphate hydraté. — Le pyrophosphate $2\,CdO,PhO^5$ se dissout dans l'acide sulfurique hydraté, d'où il se reprécipite en petites lamelles cristallines qui contiennent $2\,CdO,PhO^5,2HO$ (Schwarzenberg).

(Eau pour 100, calculée : 8,28; trouvée : 8,99.)

PYROPHOSPHATE DOUBLE DE CADMIUM ET DE SODIUM.

$NaCdO^2,PhO^5$.

L'oxyde de cadmium se dissout dans le sel de phosphore $AzH^4,NaHO^3,PhO^5$ + Aq, en un verre limpide. D'après Wallroth, il se produit alors du pyrophosphate double de la formule indiquée (*Deutsch. chem. Gesell.*, 1883, 3059).

MÉTAPHOSPHATE DE CADMIUM.

L'azotate de cadmium, traité par l'acide métaphosphorique, donne, quand on ajoute de l'ammoniaque, un précipité qui se redissout dans un excès du réactif, mais qui se forme de nouveau lentement quand le liquide demeure exposé à l'air. C'est le métaphosphate de cadmium (Persoz, *Ann. de chim. et de phys.* [2], LVI, 334).

PHOSPHITE DE CADMIUM.

$2\,CdO,PhO^4H = 192$
$CdHPhO^3 = 192$

Phosphite hydraté. — Il se précipite sous forme d'une poudre blanche quand on mélange les dissolutions de sulfate de cadmium et de phosphite de soude.

Sa composition est alors :

$$2\,CdO,PhO^4H,3HO.$$

(Eau pour 100, calculée : 12,33 ; trouvée : 11,79.)

En présence d'acide sulfurique, il se déshydrate partiellement et donne :

$$2\,CdO,PhO^4H,3/2\,HO.$$

Chauffé au-dessous de 200 degrés, il perd toute l'eau de cristallisation, et laisse du phosphite anhydre :

$$2\,CdO,PhO^4H \quad \text{(Rammelsberg, Rose).}$$

Phosphite anhydre. — Ce sel calciné au rouge, dégage de l'hydrogène, un peu d'hydrogène phosphoré, en même temps que des traces de cadmium métallique.

Il reste un résidu grisâtre fondu, qui est formé d'un mélange de pyrophosphate de cadmium, de phosphure cadmique, et de métal.

Voici l'analyse donnée par Rammelsberg (*Ann. de Pogg.*, CXXXII, 488) :

		Calculé.	Trouvé.
2Cd	= 112	58,23	57,67
H	= 1	0,52	»
Ph	= 31	16,15	15,33
6O	= 48	25,00	»
Cd^2HPhO^6	= 192	100,00	»

HYPOPHOSPHITE DE CADMIUM.

$$CdO,PhO^3H^2.$$
$$Cd(PhO^2H^2)^2.$$

D'après Rose (*Ann. de Pogg.*, XII, 91), on obtient des cristaux d'hypophosphite de cadmium, quand on évapore dans le vide sec la liqueur résultant de la saturation de l'acide hypophosphoreux par le carbonate de cadmium.

Ce sont de petits cristaux confus, très solubles.

Rammelsberg, en traitant le sulfate cadmique par l'hypophosphite de baryte, a préparé des cristaux blancs peu solubles qui abandonnent 1,7 d'eau pour 100 quand on les chauffe à 200 degrés. Ce serait le sel :

$$CdO,PhH^2O^3 + 1/2HO.$$

Quand on le chauffe, il se détruit en dégageant des vapeurs de phosphore et un mélange spontanément inflammable d'hydrogène et de phosphure d'hydrogène ; il reste une masse contenant un peu de phosphore (1 pour 100 environ), formée,

d'après Rammelsberg, d'un mélange de pyrophosphate et de métaphosphate cadmique, dont la formule serait :

$$3\ Cd^2PhO^7 + CdPhO^6$$

(*Monatsber. Berl. Ak.*, 1872, 440).

ARSÉNIATES DE CADMIUM.

On décrit plusieurs arséniates de cadmium, savoir :

1° Des arséniates normaux tribasiques, neutre ou acides :

$$3\,CdO,AsO^5,$$
$$2\,CdO,HO,AsO^5 + 2\,HO,$$
$$5\,CdO,HO,2\,AsO^5 + 4\,HO,$$

2° Un arséniate basique :

$$5\,CdO,2\,AsO^5.$$

ARSÉNIATE NEUTRE DE CADMIUM.

$$3CdO,AsO^5 = 307$$
$$Cd^3(AsO^4)^2 = 614$$

On précipite le sulfate de cadmium par une solution d'arséniate tribasique de soude. Il se forme un précipité gélatineux, qui, séché à 100 degrés, contient :

$$3\,CdO,AsO^5,3/2\,HO.$$

(Eau pour 100, calculée : 4,21 ; trouvée : 4,19.)

Chauffé au rouge, il se déshydrate complètement et devient $3\,CdO,AsO^5$ (Salkowski, *Journ. für prakt. Chem.*, CIV, 129).

		Calculé.	Trouvé.
$3CdO$	= 192	62,55	63,64
AsO^5	= 115	37,45	34,80
Cd^3AsO^8	= 307	100,00	98,44

ARSÉNIATE NORMAL ACIDE DE CADMIUM.

$$2\,CdO,HO,AsO^5 + 2\,HO = 270$$
$$CdHAsO^4 + H^2O = 270$$

On ajoute à la solution de 100 grammes d'acide arsénique sec, 16 grammes de carbonate de cadmium. La liqueur évaporée fournit des aiguilles fines et brillantes, qui renferment :

$$2\,CdO,AsO^5,3\,HO$$

(W. Demel, *Deutsche chem. Gesell.*, 1879, 1281).

		Calculé.	Demel.
2 CdO.............	= 128	47,40	47,04
AsO^5.............	= 115	42,59	42,36
3 HO.............	= 27	10.01	10,17
$Cd^2AsO^7,3\,HO$.......	= 270	100,00	99,57

Ce sel se conserve sans altération même à 100 degrés.

L'eau froide ou chaude le détruit, en lui enlevant de l'acide, et laissant le sel :

$$5\,CdO,2\,AsO^5,5\,HO.$$

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique ; le liquide obtenu, traité par un excès d'alcali, donne un précipité blanc volumineux d'arséniate tribasique hydraté :

$$3\,CdO,AsO^5,3/2\,HO.$$

ARSÉNIATE BASIQUE DE CADMIUM.

$$5\,CdO,2\,AsO^5 + Aq.$$

1° L'arséniate tribasique de soude donne avec le sulfate de cadmium un précipité gélatineux, qui desséché, ne perd plus d'eau même à 120 degrés et contient :

$$5\,CdO,2\,AsO^5,5\,HO$$

(Salkowski, *loc. cit.*) (1).

2° Le même sel a été obtenu sous forme cristalline par Demel (*loc. cit.*) par l'action de l'eau sur l'arséniate normal acide de cadmium (voy. ci-dessus).

(1) Eau pour 100, trouvée : 7,88; calculée : 7,56.

Ce sel hydraté se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique. Chauffé au-dessous du rouge, il perd toute son eau et contient $5\,CdO,2\,AsO^5$.

		Calculé.	Salkowski.
$5CdO$	= 320	58,18	57,85
$2AsO^5$	= 230	41,82	41,08
$Cd^5As^2O^{15}$	= 550	100,00	98,93

CARBONATE DE CADMIUM.

Carbonate neutre. — On obtient le carbonate neutre en précipitant un sel de cadmium par un carbonate alcalin. C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau et dans le carbonate d'ammoniaque.

Selon Stromeyer, la composition du sel séché à froid serait :

$$CdO,CO^2.$$

D'après Lefort (*Journ. de pharm.* [3], XII, 406), il serait hydraté, et contiendrait :

$$CdO,CO^2,1/2\,HO.$$

L'eau serait éliminée complètement de 80 à 100 degrés.

Le poids spécifique du carbonate sec est 4,494 (Karsten).

Chauffé au rouge avec du charbon, il donne le cadmium métallique. Calciné, il retient énergiquement les dernières traces d'acide carbonique.

Carbonates basiques. — L'hydrate d'oxyde de cadmium absorbe facilement l'acide carbonique de l'air (H. Rose, *Ann. de Pogg.*, LXXXV, 304).

Les précipités obtenus par les carbonates alcalins sont en général formés du sel neutre, surtout en présence d'un excès du réactif précipitant. Le carbonate le plus basique qu'ait obtenu Rose, se forme dans les liqueurs étendues et chaudes, et contient (séché à 100 degrés) :

$$59\,CdO,50\,CO^2,21\,HO,$$

c'est-à-dire à peu près :

$$CdO,5\,(CdO,CO^2),2\,HO.$$

BORATES DE CADMIUM.

Tétraborate de cadmium. — On ajoute à une solution froide (ou mieux à 30 degrés) et saturée d'acide borique, du carbonate de cadmium récemment précipité; il se dégage de l'acide carbonique. La liqueur, filtrée en présence d'un excès de carbonate de cadmium et évaporée, donne des cristaux de tétraborate :

$$4\,BoO^3,CdO,10\,HO.$$

Ces cristaux se dissolvent sans altération dans l'eau froide (Ditte, *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXX, 255).

Biborate de cadmium. — La solution du tétraborate se décompose quand on la chauffe; à 50 degrés on observe déjà un trouble, dû à la formation d'un précipité blanc, qui se redissout à froid (1).

Le précipité produit à l'ébullition, étant séparé de la majeure partie de l'eau mère, se transforme au bout de quelques jours en cristaux aciculaires brillants, souvent mâclés en croix rectangulaires dont les branches s'épanouissent légèrement. Ils contiennent (Ditte) :

$$CdO,2\,BoO^3,2\,HO.$$

Borate basique de cadmium. — On obtient un borate basique en précipitant par le borax un sel de cadmium. Le précipité obtenu à froid est mal défini ; il renferme un peu plus d'acide que le borate monobasique CdO,BoO^3. Le précipité, préparé à chaud, non lavé, renferme d'après Rose :

$$3\,CdO,2\,BoO^3,3\,HO.$$

RECHERCHE ET DOSAGE DU CADMIUM.

RECHERCHE QUALITATIVE.

Pour rechercher le cadmium dans une substance, on peut opérer méthodiquement comme il suit :

La matière est préalablement dissoute, soit dans l'eau pure si elle est soluble, soit dans les acides ; la liqueur est acidulée fortement d'acide chlorhydrique, filtrée, traitée par un courant d'hydrogène sulfuré.

(1) L'eau chaude dédouble nettement le tétraborate en biborate qui se précipite et acide borique : la liqueur évaporée donne des cristaux de cet acide.

Le précipité est recueilli et lavé, puis chauffé quelque temps avec du sulfhydrate d'ammoniaque. On filtre et on lave le résidu qui contient tout le cadmium, associé peut-être à du plomb, du bismuth, du cuivre (du palladium et congénères).

Ce mélange de sulfures est bouilli quelque temps avec de l'acide azotique, qui dissout l'argent, le cuivre, le plomb, le bismuth, le cadmium. Le liquide filtré, évaporé pour chasser la plus grande partie de l'acide azotique, est additionné d'une notable quantité d'acide sulfurique étendu ; on évapore au bain-marie, jusqu'à élimination de l'acide nitrique, puis on étend d'eau acidulée d'acide sulfurique, et on filtre.

On verse dans le liquide un excès d'ammoniaque ; on filtre si c'est nécessaire ; on fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique : le précipité ne contient que des sulfures de cuivre et de cadmium. On le fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, qui ne dissout que le cadmium, nettement précipitable en jaune vif par l'hydrogène sulfuré (Hoffmann).

DOSAGE DU CADMIUM.

Nous décrirons successivement les deux séries de procédés analytiques :

1° Méthodes en poids,
2° Méthodes volumétriques.

Les méthodes en poids, plus précises, amènent le cadmium à l'état de composé facile à peser qui est, selon le procédé suivi :

1° Le métal,
2° L'oxyde anhydre,
3° Le sulfure anhydre,
4° Le sulfate anhydre.

Parmi les nombreux procédés volumétriques qui pourraient être employés, nous en décrirons seulement deux :

1° Réduction par le sulfure, d'un sel ferrique,
2° Réduction par l'oxalate, du permanganate de potasse.

I. — DOSAGE DU CADMIUM A L'ÉTAT MÉTALLIQUE.

Procédé électrolytique. — Le cadmium peut être facilement dosé à l'état métallique par l'électrolyse des dissolutions qui le contiennent seul.

La liqueur contenant le métal à l'état d'acétate ou de sulfate, est additionnée d'acétate de soude et de quelques gouttes d'acide acétique. On électrolyse dans l'appareil Riche (voy. la description, *même tome*, p. 216), avec deux Daniell

ordinaires. Le cadmium se dépose cristallin sur le cône négatif ; au bout de quelques heures, on lave à l'eau et à l'alcool, on sèche et on pèse.

Le procédé ainsi appliqué convient bien pour le dosage du cadmium en présence d'une proportion égale de zinc ; le zinc reste dans la dissolution (A. Yver, *Bull. Soc. chim.*, XXXIV, 1880, 18).

Procédé par le zinc. — D'après Kupfferschlœger (*Bull. Soc. chim.*, 1881, XXXV, 594), on peut doser le cadmium contenu dans un liquide, en le précipitant à l'aide du zinc. Dans la liqueur (le sulfate convient le mieux), bouillie pour expulser l'air dissous, on plonge une lame de zinc, bien polie. Quand le dépôt est terminé, on décante, on lave le métal avec de l'eau bouillie, on sèche à l'air et on pèse.

Cette méthode, qui paraît peu pratique, conviendrait pour séparer le cadmium du zinc.

II. — DOSAGE DU CADMIUM A L'ÉTAT D'OXYDE.

1° *Par calcination.* — Si le cadmium se trouve à l'état de sel d'acide volatil ou peu stable, on chauffe ce sel dans un creuset de platine couvert, d'abord modérément, ensuite à une température élevée, jusqu'à ce que le résidu ne diminue plus de poids. Il faut éviter avec soin l'action réductrice des gaz.

2° *Par précipitation.* — Pour les dissolutions, ainsi que pour les sels à acides organiques, il convient d'opérer par précipitation.

On précipite avec du carbonate de potasse, et on calcine le précipité bien lavé de carbonate de cadmium, ce qui fournit de l'oxyde pur. On opère comme pour le zinc (voy. *même tome*, p. 218).

Le papier réduit facilement l'oxyde dans la calcination, avec perte de métal volatil ; il vaudrait mieux filtrer sur le verre filé ou l'amiante.

Comme le carbonate de cadmium abandonne difficilement les dernières traces d'acide carbonique, il faut répéter la calcination jusqu'à ce que le poids ne varie plus.

100 parties d'oxyde correspondent à 87,50 de cadmium.

Von Reis a proposé de faire la précipitation à l'état d'oxalate ; les oxalates alcalins donnent un précipité, soluble dans un excès de réactif, mais qui est entièrement reprécipité quand on ajoute de l'acide acétique à chaud. L'oxalate de cadmium, cristallin, est lavé sur le filtre avec un mélange d'alcool, d'acide acétique et d'eau ; puis après dessiccation, chauffé modérément d'abord, ensuite au rouge sombre avec un peu de nitrate d'ammoniaque (*Deuts. chem. Gesell.*, 1881, 1175).

III. — DOSAGE DU CADMIUM A L'ÉTAT DE SULFURE.

On précipite les dissolutions neutres ou acides suffisamment étendues, en y faisant passer à refus un courant d'hydrogène sulfuré.

On peut précipiter les solutions alcalines de cadmium par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Si le sulfure formé ne contient pas de soufre libre, on le rassemble sur un filtre taré, on le lave avec une solution étendue d'acide sulfhydrique, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure ; on sèche à 100 degrés et on pèse.

100 parties de sulfure contiennent 77,77 de métal.

Si l'on craint la présence de soufre libre, on peut empêcher la précipitation de ce corps en ajoutant à la liqueur initiale du cyanure de potassium jusqu'à redissolution du précipité ; ensuite on fait passer le courant d'acide sulfhydrique.

Un procédé très sûr consiste à ramener à l'état d'oxyde ; on chauffe le sulfure avec son filtre dans de l'acide chlorhydrique de moyenne concentration jusqu'à redissolution et disparition totale de l'odeur sulfhydrique ; on filtre, on chasse par l'évaporation presque tout l'excès d'acide et on précipite par le carbonate de potasse, pour doser sous forme d'oxyde (voy. ci-dessus).

IV. — DOSAGE DU CADMIUM A L'ÉTAT DE SULFATE.

Le dosage à l'état de sulfate peut s'appliquer pour l'analyse de tous les composés de cadmium, qui ne renferment pas de substances fixes.

On ajoute à la dissolution un excès d'acide sulfurique étendu ; on évapore à siccité au bain-marie dans une capsule de platine tarée ; on chauffe un peu plus fort la capsule couverte, pour chasser l'excès d'acide, puis on maintient quelque temps au rouge très sombre.

100 parties de sulfate anhydre contiennent 53,85 de métal.

Il faut éviter de chauffer au rouge brillant, car le sulfate perdrait de l'acide et se transformerait en sulfate basique $2CdO,SO^3$.

V. — DOSAGE VOLUMÉTRIQUE PAR RÉDUCTION DU SULFURE.

Le cadmium étant précipité par l'hydrogène sulfuré, on recueille le sulfure jaune ; après lavage, on met le filtre avec son contenu dans un flacon à l'émeri renfermant du sulfate de peroxyde de fer et de l'acide sulfurique libre, et on secoue, en chauffant légèrement (1). Quand le précipité est dissous, on refroidit le flacon et on titre au permanganate de potasse la quantité de sulfate ferreux qui s'est formée.

Fe^2O^3 cède O au cadmium ; donc 56 de fer correspondent à 56 de cadmium. Le poids du cadmium est donc égal au poids de fer indiqué par le permanganate (Mohr, *Anal. chim. à l'aide des liq. tit.*, 1875, 230).

(1) Il est bon de chasser l'air du flacon avec de l'acide carbonique qu'on dégage en jetant un peu de bicarbonate de soude dans la liqueur.

VI. — DOSAGE VOLUMÉTRIQUE A L'ÉTAT D'OXALATE.

Au lieu de détruire l'oxalate précipité (méthode II) pour le peser à l'état d'oxyde, on peut le doser volumétriquement.

On le dissout dans l'acide chlorhydrique chaud, et dans la liqueur, on dose l'acide oxalique par le permanganate de potasse titré (Gibbs, Leison).

On en déduit le poids du métal.

SÉPARATION DU CADMIUM.

Dans les méthodes de dosage, qui viennent d'être décrites, on a supposé d'ordinaire que le cadmium se trouvait seul dans les solutions. C'est là un cas exceptionnel, et dans la pratique, il faut savoir le séparer des autres métaux.

Nous nous bornerons à considérer les métaux décrits antérieurement ; quant à la séparation des métaux ultérieurs, elle sera indiquée à côté de chacun d'eux.

Pour les métaux des premières sections, l'analyse ne trouve aucune difficulté, car en liqueur étendue le cadmium est entièrement précipité par l'acide sulfhydrique.

Nous n'avons donc qu'à indiquer les procédés de séparation d'avec le zinc.

DOSAGE DU CADMIUM EN PRÉSENCE DU ZINC.

Ce problème offre un grand intérêt, le cadmium se trouvant fréquemment associé au zinc dans les minerais ou dans les produits métallurgiques.

Quand on précipite le cadmium par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide, le sulfure entraîne toujours du zinc. On redissout ce sulfure mixte dans l'acide chlorhydrique, et on le traite comme il suit :

1° Aubel et Ramdohr (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CIII, 33) ajoutent à la solution chlorhydrique aussi neutre que possible, une quantité suffisante d'acide tartrique, puis de la potasse ou de la soude jusqu'à ce que la liqueur limpide ait une réaction nettement alcaline. On étend avec beaucoup d'eau et on fait bouillir environ deux heures ; tout le cadmium se dépose ainsi à l'état d'oxyde hydraté pur, le zinc demeure dissous.

2° Hutchinson (*Chem. News*, XLI, 28) recommande l'emploi du carbonate d'ammoniaque. La solution chlorhydrique est évaporée à siccité pour chasser l'excès d'acide ; on reprend par un volume d'eau triple de celui qui serait nécessaire pour redissoudre. Dans la liqueur chauffée au bain-marie, on ajoute du carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline ; les carbonates de cadmium et de zinc se déposent. On filtre et lave, puis on fait tomber le précipité dans une capsule où on ajoute un grand excès de sesquicarbonate d'ammoniaque ; on

agite, on laisse reposer six heures ; le carbonate de cadmium, qui est resté seul insoluble, est recueilli et dosé.

Ce procédé doit donner des résultats un peu faibles à cause de la légère solubilité du carbonate de cadmium dans le carbonate d'ammoniaque.

3° Le procédé électrolytique, décrit un peu plus haut, permet d'effectuer facilement la séparation du cadmium et du zinc.

BIBLIOGRAPHIE

SELS DE CADMIUM EN GÉNÉRAL.

Angström. — Spectre. *Ann. de Pogg.*, 1855, XCIV, 141.
Anthon. — Action des sulfures métalliques. *Journ. für prakt. Chem.*, X, 353.
H. Becquerel. — Spectre infra-rouge. *Comptes rendus*, 1884, XCIX, 376.
Brassak. — Spectre. *Abh. der natur. Ges. zu Halle*, IX, 3, 1866.
Ciamician. — Spectre. *Wien. Akad. Ber.*, 1877, LXXVI, 499.
Cornu. — Spectre ultra-violet, renversement des raies. *Comptes rendus*, 1871, LXXIII, 332. — *Journ. de phys.* [1], 1881, X, 425.
O. Follénius. — Action de l'hyposulfite de soude. *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1874, 272 et 411.
Hartley. — Spectre ultra-violet. *Transac. Dubl. Soc.* [2], I, 1882.
Huggins. — Spectre. *Phil. Transac.*, 1864, CLIV, 139.
Kirchhoff. — Spectre. *Untersuchungen üb. d. Sonnensp.*, 1861.
Lecoq de Boisbaudran. — Spectre. *Spectres lumineux*, 139, pl. XX.
Liveing et Dewar. — Spectre. *Proc. Roy. Soc.*, XXVIII, 1879, 471, et XXIX, 1879, 402.
N. Lockyer. — Spectre d'absorption et spectre d'émission. *Philos. Transact.*, 1873, CLXIII, 253, et *Comptes rendus*, 1874, LXXVIII, 1790.
N. Lockyer et Roberts. — Spectre d'absorption. *Proc. Roy. Soc.*, 1875, XXIII, 344.
Marmé. — Toxicité. *N. Répert. Pharm.*, XVI, 303.
Mascart. — Spectre. *Ann. de l'Ecole norm.*, 1866, IV, 7.
W.-A. Miller. — Spectre. *Phil. Trans.*, 1862, CLII, 861.
Mitscherlich. — Spectre. *Ann. de Pogg.*, 1863, CXXI, 459.
Ch. Richet. — Toxicité. *Comptes rendus*, 1881, XCIII, 649, et 1883, XCVII, 1004.
Robinson. — Spectre. *Philos. Trans.*, 1862, CLII, 861.
Stokes. — Spectre. *Ann. de Pogg.*, 1864, CXXII, 30 et 472.
Thalén. — Spectre. *Mém. sur la déterm. des long. d'onde*, 1868.
Thomsen. — Chaleurs de formation. *Deutsche Chem. Ges.*, XVI, 2613.
B. Wood. — Toxicité. *Chem. News*, 1862, 315.

SULFATES DE CADMIUM ET DÉRIVÉS.

A. Ditte. — Sulfates ammoniacaux. *Compt. rend.*, 1870, LXX, 456.
Hauer (von). — Sulfates et sulfates doubles. *Wien Akad. Ber.*, 1855, XV, 24.
Hauer (von) et Krenner. — Sulfates doubles. *Ann. de Pogg.*, 1868. CXXXIII, 176.
Kopp. — De l'isomorphisme du sulfate de didyme. *Deutsche Chem. Gesell.*, 1879, 909.
Kuhn. — Sulfates. *Arch. Pharm.* [2], L, 286, et *Schweig. Journ. f. Chem.*, LX, 344.
Malaguti et Sarzeaud. — Sulfate ammoniacal. *Ann. de chim. et de phys.* [3], IX, 431.
Marignac. — Sulfate de didyme. *Arch. des sc. phys. et nat.*, XI, 21.
Meissner. — Sulfates. *Gilberts Ann.*, LIX, 99.
G. Muller. — Sulfate ammoniacal. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLIX, 70.
Rammelsberg. — Sulfate. *Ann. de Pogg.*, XCIV, 305, et *Die neuesten Fortsch. in der kryst. Chem.*, Leipzig, 1857, 49.
H. Rose. — Sulfate. *Ann. de Pogg.*, LXXXV, 305.
— Sulfate ammoniacal. *Ann. de Pogg.*, XX, 152.
Schiff. — Sulfate double de magnésium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CIV, 325, et CVII, 64.
Schuler. — Réduction du sulfate par l'hydrogène. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVII, 34.
Stromeyer. — Sulfates. *Schweig. Journ. f. Chem.*, XXII, 362.
Thomsen. — Chaleurs de dissolution. *Deutsche Chem. Gesell.*, 1873, 710.

SULFITES, HYPOSULFATES, SÉLÉNIATES DE CADMIUM.

Fordos et Gélis. — Sulfite. *Compt. rend.*, XVI, 1070.
Hauer (von). — Séléniates. *Wien Akad. Ber.*, XXXIX, 299, et LIV, 209.
Heeren. — Hyposulfate. *Ann. de Pogg.*, VII, 183.
Kessler. — Tétrathionate. *Ann. de Pogg.*, LXXIV, 249.
Muspratt. — Sulfite. *Philos. Mag.* [3], XXX, 414.

RAMMELSBERG. — Hyposulfate ammoniacal. *Ann. de Pogg.*, LVIII, 293.
— Sulfite. *Ann. de Pogg.*, LXVII, 256, et LXXIV, 249.
SCHULER. — Sulfite double d'ammonium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVI .
TOPSOE. — Hyposulfates. *Wien Akad. Ber.*, LXV.
— Séléniates. *Selen. Salt.*, Kopenhagen, 1870, 19.

CHLORATE, BROMATE, IODATE, PERIODATES DE CADMIUM.

RAMMELSBERG. — Bromate. *Ann. de Pogg.*, LV, 74.
— Iodate. *Ann. de Pogg.*, XLIV, 566.
— Periodates. *Ann. de Pogg.*, CXXXIV, 516.
SÉRULLAS. — Perchlorate. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLVII, 305.
TOPSOE. — Bromate. *Wien Akad. Ber.*, LXVI.
WACHTER. — Chlorate. *Journ. für prakt. Chem.*, XXX, 321.

AZOTATES, AZOTITES, PHOSPHATES, ARSÉNIATES, ETC., DE CADMIUM.

W. DEMEL. — Arséniates. *Deutsche Chem. Gesell.*, 1879, 1281.
A. DITTE. — Nitrates. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XVIII, 341.
DREWSEN. — Phosphate double d'ammonium. *Gmelin Krauts Handb.*, 1875, III [1], 74.
B. FRANZ. — Nitrate,densités des solutions. *Journ. für prakt. Chem.*, 1872 [2], V, 293.
HAMPE. — Azotite basique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXV, 334.
H. KLINGER. — Sous-nitrate. *Deutsche Chem. Gesell.*, XVI, 997.
LANG. — Azotite. *Vet. Akad. Hand.*, 1860.
ORDWAY. — Azotate. *Sillim. Amer. Journ.* [2], XXVII, 14.
PERSOZ. — Métaphosphate. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LVI, 334.
RAMMELSBERG. — Phosphite. *Ann. de Pogg.*, CXXXII, 488.
— Hypophosphite. *Monatsber. Berl. Ak.*, 1872, 440.
REYNOSO. — Phosphates, pyrophosphate. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLV, 107.
H. ROSE. — Phosphite. *Ann. de Pogg.*, IX, 41.
— Hypophosphite. *Ann. de Pogg.*, XII, 91.
SALKOWSKI. — Arséniates. *Journ. für prakt. Chem.*, CIV, 129.
SCHULER. — Azotate. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVII, 153.
SCHWARZENBERG. — Pyrophosphate. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXV, 153.
TOPSOE. — Azotite double de potassium. *Wien Akad. Ber.*, 1876, LXXIII, 113.
K.-A. WALLROTH. — Pyrophosphate double de sodium. *Œfvers. of. Kongl. Vet. Akad. förh.*, 1883, 3.

BORATES ET CARBONATES DE CADMIUM.

A. DITTE. — Borates. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XXX, 255.
LEFORT. — Carbonate. *Journ. de pharm.* [3], XII, 406.
H. ROSE. — Borate. *Ann. de Pogg.*, LXXXVIII, 299.
— Carbonates. *Ann. de Pogg.*, LXXXV, 304.

RECHERCHE, DOSAGE ET SÉPARATION DU CADMIUM.

AUBEL et RAMDOHR. — Séparation du zinc. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CIII, 33.
GIBBS. — Dosage volumétrique. *Zeitsch. f. anal. Chem.*, VII, 259.
HUTCHINSON. — Séparation du zinc. *Chem. News*, XLI, 28.
KUPFFERSCHLOECER. — Dosage par le zinc. *Bull. Soc. chim.*, XXXV, 594.
W.-G. LEISON. — Dosage volumétrique. *Zeitsch. f. anal. Chem.*, X, 343.
F. MOHR. — Dosage volumétrique. *Traité d'anal. chim. par liqueurs titrées*, 1875, 230.
A. VON REIS. — Dosage. *Deutsche Chem. Gesell.*, 1881, 1175.
A. YVER. — Dosage électrolytique. *Bull. Soc. chim.*, 1880, XXXIV, 18.

THALLIUM

PAR

M. Paul SABATIER

Professeur à la Faculté des sciences de Toulouse.

Équivalent = Poids atomique = Tl = 204.

HISTORIQUE.

La découverte du thallium est une conquête de l'analyse spectrale. Kirchhoff et Bunsen publièrent en 1860 un mémoire très important sur la recherche par le spectroscope, des métaux alcalins et alcalino-terreux déjà connus (*Ann. de chim. et de phys.* [3], LXII). Cette méthode reçut peu de temps après une consécration nouvelle. En mai 1860, les mêmes savants découvraient par elle le *cæsium*, puis, en février 1861, le *rubidium*. Au mois de mars 1861, un chimiste anglais, W. Crookes, annonçait dans le *Chemical News* (1861, III, 193) qu'un dépôt sélénifère et tellurifère provenant des fabriques d'acide sulfurique du Harz (1) avait présenté au spectroscope une belle raie verte : il l'attribuait à la présence d'un nouveau corps simple, qu'il regarda comme un métalloïde voisin du sélénium. Un peu plus tard, il retrouva plus nettement encore la même raie verte dans le soufre natif de Lipari, et parvint même à isoler quelques traces de l'élément inconnu. Il lui donna le nom de *thallium*, à cause de sa raie verte (θαλλός, rameau vert) (*Chem. News*, 1861, III, 303). Mais Crookes ne put séparer le thallium en quantité suffisante pour en caractériser la nature et les propriétés.

Un an plus tard, en avril 1862, Lamy, sans avoir eu connaissance des travaux de Crookes, découvrit la raie verte dans les boues des chambres de plomb de l'usine Kuhlmann, à Loos, où l'on fabriquait l'acide sulfurique par la combustion des pyrites belges. Il parvint heureusement à isoler le nouvel élément,

(1) Fabrique de Tilkerode.

qui présenta nettement les caractères d'un métal; le 16 mai 1862, il montra à la Société des sciences et d'agriculture de Lille un lingot de thallium pesant 1gr,5.

ÉTAT NATUREL.

Le thallium est un métal très rare, bien qu'on en découvre des traces dans un grand nombre de substances minérales. On le rencontre principalement dans certaines pyrites. Lamy l'a signalé dans les pyrites d'Oneux, de Theux, de Namur, d'Alais, de Nantes, dans quelques pyrites d'Espagne, dans les pyrites blanches de Bolivie; Carstanjen en a trouvé dans la pyrite de Meggen (Westphalie). Les pyrites thallifères ne contiennent guère que 1/100000e de thallium d'après l'évaluation de Lamy. Certaines pyrites en sont absolument dépourvues; telles sont celles de Saint-Bel, près Lyon.

Le thallium devra donc exister dans les produits du traitement des pyrites, soit dans les cendres qui proviennent de leur grillage, soit parmi les corps volatils qu'elles servent à fabriquer. Böttger a trouvé 0,5 à 0,75 de thallium pour 100 dans le poussier de grillage des pyrites de Theux. Wœhler l'a signalé dans celui de pyrites arsénicales (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLII, 263); d'après Carstanjen (*Journ. f. prakt. Chem.*, CII, 65), celui de Meggen en renferme jusqu'à 3,5 pour 100. Günning, en employant celui de Ruhrort (Provinces Rhénanes), a obtenu 1 pour 100 de chlorure de thallium brut (*Arch. Néerl. des Sc. ex. et nat.*, III, 86).

Lorsque les pyrites thallifères servent à préparer du soufre ou de l'acide sulfurique, la majeure partie du thallium est entraînée et se retrouve soit dans le soufre produit, soit dans l'acide sulfurique, soit parmi les résidus solides qui se déposent dans les chambres de plomb.

Le soufre brut qui provient de la distillation des pyrites d'Espagne, contient jusqu'à 0,29 de thallium pour 100 (Crookes). Böttger en a trouvé dans plusieurs acides sulfuriques de pyrite, et on ne peut dès lors s'étonner de sa présence assez fréquente dans l'acide chlorhydrique qu'ils ont servi à préparer (Crookes).

Les boues accumulées dans les chambres de plomb, surtout dans le tambour qui précède les grandes chambres, sont la matière la plus avantageuse pour l'extraction du thallium. Ce métal s'y trouve accompagné fréquemment de sélénium; sa proportion atteint 0,5 à 1 pour 100. C'est dans les boues de l'usine de Loos que Lamy découvrit et isola le thallium.

Un grand nombre de minéraux se trouvant dans la nature fréquemment associés à la pyrite, sont par cela même plus ou moins thallifères. Röppler a trouvé du thallium dans un anthracite pyriteux de l'Amérique du Nord (*Sillim. Amer. Journ.* [2], XXXV, 420). On l'a signalé aussi dans le zinc et le cadmium de la Vieille-Montagne, dans le bismuth et l'antimoine du commerce, etc. (Streng, *Berg' und Hüttenmän. Zeit.*, 1865, 23) (1). La blende, la calamine

(1) Voy. aussi Herapath (*Pharm. J. Trans.*, IV, 302) et Werther (*Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXIX, 129).

en contiennent quelquefois, peut-être dans la pyrite intercalée ; dans la fabrique Julius, à Gozlar, où l'on prépare de grandes quantités de sulfate de zinc par lessivage de minerais grillés, on obtient des eaux mères riches en thallium ; elles renferment environ 0,05 pour 100 de chlorure de thallium (Bunsen, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIII, 108).

Le thallium existe également dans quelques autres substances minérales. Il y a du chlorure de thallium dans les eaux des bains de Nauheim (Hesse-Darmstadt), ainsi que dans les eaux mères des salines de Dürrenberg (Böttger).

Il en existe aussi dans le cuivre natif, dans le soufre natif de Lipari (Crookes).

Bischoff en a trouvé jusqu'à 1 pour 100 dans certains échantillons de manganèse de provenance inconnue (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXIX, 375).

La lépidolithe de Moravie et le mica de Zinnwald en renferment jusqu'à 0,006 pour 100 (Schrœtter, *Wien. Akad. Ber.*, XLVIII [2], 734).

L'*eukaïrite*, séléniure double de cuivre et d'argent, contient des traces de thallium. Une variété de ce minéral, trouvée à Skrikerum (Suède), est un séléniure mixte de thallium ; elle a reçu le nom de *crookesite*. Voici sa composition :

Cuivre..............	44,21	à	46,51
Argent..............	1,44	à	5,09
Thallium............	18,55	à	16,30
Sélénium............	30,86	à	32,10
Fer.................	1,28	à	0,30

(Nordenskjœld, *Sw. Vet. Akad. Handl.*, 1866, 10 et *Bull. Soc. chim.* [2], VII, 409).

D'après A. Cossa, l'alun minéral de l'île de Vulcano contient du thallium, en même temps que du lithium, du cœsium et du rubidium ; tous ces métaux doivent s'y trouver à l'état d'alun. Sur le sol du cratère, des masses rougeâtres poreuses et cristallines contiennent des sulfates de thallium, de lithium, de cœsium. L'auteur a constaté d'ailleurs qu'il n'y a pas de thallium dans l'alunite de la Tolfa (*Acad. dei Lincei* [3], II).

EXTRACTION DU THALLIUM.

Nous indiquerons les principaux procédés qui ont été proposés pour extraire le thallium des matières qui en contiennent une certaine proportion. Ce sont principalement :

1° Les pyrites thallifères ;

2° Les boues et poussières des chambres de plomb ;

3° Les soufres natifs ou de pyrites ;

4° Les eaux mères des fabriques de sulfate de zinc.

Schrötter a décrit une méthode de traitement de la lépidolithe et du mica thallifères (*Wien Ak. Ber.*, L [2], 268).

Les divers procédés que nous allons examiner reposent sur quelques propriétés caractéristiques des composés du thallium.

Le sulfate thalleux est soluble et cristallisable; il donne facilement avec le sulfate d'alumine un alun thalleux qui cristallise bien. Ses solutions ne sont pas précipitées par le carbonate de soude, ni par le cyanure de potassium. Rendues alcalines, elles sont entièrement précipitées par l'hydrogène sulfuré. Le zinc en sépare le thallium à l'état métallique; il en est de même de l'électrolyse.

Le chlorure et l'iodure de thallium sont insolubles.

Traitement des soufres thallifères. — 1° Le soufre pulvérisé est chauffé avec de la soude caustique : quand la dissolution est effectuée, on étend d'eau et on sépare le résidu noir qui reste au fond du vase. C'est un mélange de sulfures de fer, de cuivre, de thallium, etc. On le dissout dans l'acide sulfurique étendu additionné d'un peu d'acide nitrique; on ajoute une petite quantité de sulfite de soude qui ramène au minimum le sulfate thallique. En versant dans la liqueur de l'acide chlorhydrique, on précipite presque tout le thallium à l'état de chlorure. L'eau mère conserve encore un peu de thallium, que l'on sépare en même temps qu'une trace de cuivre en ajoutant de l'iodure de potassium (Crookes, *Chem. News*, XXIX, 473).

2° On peut dans le procédé que nous venons de décrire remplacer le traitement à la soude par la dissolution dans le sulfure de carbone. Le résidu noir est traité de la même façon.

3° On peut attaquer par l'eau régale le soufre pulvérisé; quand il est entièrement dissous, on étend d'eau, on ajoute de l'acide sulfurique, qui élimine la majeure partie du plomb, puis du carbonate de soude et du cyanure de potassium, qui précipitent les autres métaux; enfin on sépare le thallium par un courant d'hydrogène sulfuré. On peut redissoudre le sulfure dans l'acide sulfurique, et faire cristalliser le sulfate thalleux (Crookes).

Traitement des pyrites thallifères. — 1° Crookes traitait directement les pyrites thallifères comme il suit : la pyrite, réduite en poudre très fine, est traitée par l'eau régale jusqu'à dissolution totale. La liqueur étendue et filtrée est évaporée avec un peu d'acide sulfurique, jusqu'à expulsion totale de l'acide nitrique; la masse pâteuse ainsi obtenue est reprise par l'eau et, après filtration, traitée par un excès de carbonate de soude, puis par un excès de cyanure de potassium; on chauffe légèrement, et on filtre pour séparer le plomb, le bismuth et le fer. En ajoutant de l'hydrogène sulfuré, on précipite le thallium, le cadmium et le mercure. Le mélange des sulfures étant redissous dans l'acide sulfurique, on peut séparer le cadmium et le mercure par un nouveau traitement à l'acide sulfhydrique. Le thallium est ensuite précipité par l'iodure de potassium ou par le zinc.

2° Il est préférable de distiller la pyrite thallifère que l'on veut traiter; la matière, concassée en fragments de la grosseur d'une noix, est introduite dans des cornues de fer, que l'on chauffe au rouge vif. Il distille du soufre qui entraîne des sulfures ainsi que la majeure partie du thallium; on s'arrête quand on a ainsi séparé 15 à 16 pour 100 du poids total de la pyrite. Le soufre brut est traité comme on l'a dit précédemment.

Traitement des résidus des chambres de plomb. — 1° Lamy a conseillé la méthode suivante : la boue, neutralisée par la litharge ou la chaux, est lavée soigneusement avec cinq fois son poids d'eau. L'eau de lavage est évaporée à petit volume, puis après refroidissement additionnée d'acide chlorhydrique, qui précipite le chlorure de thallium. Celui-ci est repris par l'acide sulfurique chaud et concentré : le sulfate formé est étendu d'eau et soumis à un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb, le mercure, l'argent. La liqueur filtrée est évaporée, puis soumise à la cristallisation, qui fournit le sulfate thalleux.

Carstanjen aime mieux, après redissolution du chlorure insoluble, traiter la liqueur des sulfates par le zinc, qui précipite le thallium métallique.

Wœhler soumet la même solution à l'électrolyse par un courant très faible ; le métal se dépose totalement en quelques jours (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLII, 263).

Günning applique un traitement analogue aux poussières des fabriques d'acide sulfurique : la matière est soumise à une ébullition prolongée avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique ; la liqueur filtrée est additionnée d'acide chlorhydrique qui précipite le chlorure brut de thallium (1). Ce dernier est délayé dans une solution de carbonate de soude, où l'on dirige un courant de chlore ; il se forme du peroxyde thallique, qui repris par l'acide sulfureux donne du sulfate thalleux cristallisable (*Jenaer Zeitsch. f. Chem.*, 1868, 370).

2° Böttger épuise par l'eau bouillante les boues ou les poussières thallifères ; le liquide, additionné d'un excès de carbonate de soude, est chauffé jusqu'à ce que le précipité formé soit devenu noir (fer, cuivre, plomb, etc.). Après filtration on ajoute un peu de cyanure de potassium pulvérisé, on chauffe un peu et on filtre de nouveau (plomb) ; dans la liqueur filtrée, on précipite le thallium par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure thalleux est redissous dans l'acide azotique chaud ; puis après addition d'acide sulfurique concentré, on évapore à siccité : le sulfate thalleux obtenu est repris par l'eau et soumis à la cristallisation.

Willm a modifié ce procédé : la solution initiale est de la même manière précipitée par un excès de carbonate de soude. La liqueur filtrée est traitée par l'acide chlorhydrique, qui fournit le chlorure de thallium insoluble.

Quant au résidu noir du traitement par le carbonate de soude, il retient encore du thallium : on le reprend par l'eau régale. Le liquide est additionné d'acide sulfureux, qui ramène le thallium au minimum et détermine le dépôt d'une nouvelle quantité de chlorure thalleux assez impur (il contient une dose notable de chlorure de plomb) ; on le purifie en le dissolvant dans l'acide sulfurique, et traitant la solution acide par l'hydrogène sulfuré ; le thallium n'est pas précipité. On filtre, et une nouvelle addition d'acide chlorhydrique donne du chlorure thalleux à peu près pur.

3° Stolba a indiqué une méthode basée sur la facile formation de l'alun thalleux, isomorphe des aluns potassiques. Il se borne à faire bouillir le dépôt

(1) Le liquide qui surnage contient un peu de thallium, soit comme chlorure thalleux, soit comme sulfate thallique : on ajoute du sulfite de soude qui ramène au minimum, puis du carbonate de soude, et enfin on précipite tout le métal par l'iodure de potassium.

thallifère avec de l'acide sulfurique étendu : il ajoute ensuite du sulfate d'alumine et fait cristalliser. L'alun de thallium se dépose ; quant au thallium que conservent les eaux mères, on le sépare en ajoutant de l'acide chlorhydrique (*Chem. Centralblatt*, V, 115).

Traitement des eaux mères de sulfate de zinc. — Les eaux mères du sulfate de zinc à Gozlar sont, ainsi qu'on l'a vu plus haut, riches en thallium. Pour l'extraire, on plonge dans le liquide des lames de zinc : un mètre cube d'eau mère fournit environ $6^{kg},4$ d'un précipité métallique qui contient :

$4^{kg},2$.........	de cadmium,
1,6...........	de cuivre,
0,6.	de thallium.

Cette masse est lavée rapidement, essorée par pression, puis traitée par l'acide sulfurique étendu, qui dissout le cadmium et le thallium ; on précipite ce dernier par l'acide chlorhydrique ou par l'iodure de potassium (Bunsen, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIII, 108).

PRÉPARATION DU THALLIUM MÉTALLIQUE.

Les méthodes qui viennent d'être décrites, donnent le thallium à l'état de sulfate, de chlorure ou d'iodure, quelquefois de nitrate thalleux.

Si on veut l'extraire du *sulfate* ou du *nitrate*, le meilleur moyen consiste à le séparer par le zinc ou par l'électrolyse. La solution du sel thalleux est additionnée d'ammoniaque ou de soude caustique, puis on y plonge une lame de zinc, ou bien on y fait passer à l'aide de deux électrodes un courant électrique peu intense.

Le thallium métallique se dépose en masse spongieuse grisâtre autour de la lame de zinc ou sur l'électrode négative. On ne peut le conserver sous cette forme, car il serait très oxydable. On lave rapidement avec un peu d'eau, on comprime pour chasser le liquide interposé, puis on le fond dans un creuset de fer avec un peu de cyanure de potassium, et on coule dans une lingotière.

Parfois on supprime le fondant, en ayant soin de diriger pendant la fusion un courant d'hydrogène sur la surface du métal.

Le *chlorure* ou l'*iodure* thalleux donnent le thallium métallique, quand on les chauffe avec du cyanure de potassium ou avec du flux noir (1) : il est utile d'ajouter un peu de sel marin comme fondant. Willm recommande d'éviter dans cette opération la présence de sulfates : sans cette précaution le culot de thallium reste souillé de sulfure, ce qui le rend beaucoup moins malléable. Le métal ainsi préparé retient quelques traces de métaux étrangers, plomb, cuivre, cadmium, etc.

(1) Mélange de carbonate de potasse et de charbon, qu'on prépare par la calcination du bitartrate de potasse).

Pour préparer du thallium chimiquement pur, on redissout le thallium brut dans l'acide sulfurique dilué, on filtre pour séparer le sulfate de plomb qui s'est formé. Le liquide est traité par un excès d'hydrogène sulfuré, qui précipite le plomb, le cuivre, le cadmium, le bismuth, le mercure, l'argent, qui pouvaient exister dans le métal. Le thallium reste dissous dans la liqueur, d'où on le sépare sous forme de chlorure ou d'iodure qu'on soumet à une nouvelle réduction.

Willm a proposé pour la préparation du thallium pur, l'emploi de l'oxalate thalleux. Pour obtenir ce dernier, on dissout le composé thalleux ou thallique dans l'eau régale, puis on ajoute de l'ammoniaque chaude : le peroxyde produit est traité par une solution d'acide oxalique, qui le transforme en oxalate thalleux avec dégagement d'acide carbonique. L'oxalate fortement chauffé, se détruit en donnant du thallium métallique, mêlé d'un peu de protoxyde, facile à séparer et à utiliser.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU THALLIUM.

Les propriétés physiques du thallium sont très voisines de celles du plomb. Il est comme ce dernier, un métal lourd, mou, facile à fondre, mais il est beaucoup plus volatil.

Le thallium fraîchement coupé est blanc bleuâtre, et possède un vif éclat métallique; mais il se ternit très rapidement à l'air par suite de la formation d'une couche brunâtre d'oxyde.

La *structure* du métal fondu est visiblement cristalline, et sa surface, maintenue brillante sous l'eau, paraît même un peu translucide (Lamy). Aussi les baguettes de thallium font entendre, lorsqu'on les ploie, un *cri* semblable à celui de l'étain.

Le zinc métallique, plongé dans les dissolutions de thallium, précipite le métal en aiguilles et feuillets brillants qui ont parfois de grandes dimensions (Carstanjen).

Le thallium est très mou : il se laisse facilement rayer à l'ongle et couper au couteau. Il encrasse la lime et la scie. Il est, d'après Crookes, moins dur, moins élastique et moins tenace que le plomb. Aussi, quoique très malléable, se montre-t-il très peu ductile. On peut le réduire par le laminage en feuilles de 15 millièmes de millimètre d'épaisseur (Lamy).

Comme le plomb, il laisse une trace sur le papier : cette trace, qui est noire avec reflets jaunes, ne tarde pas à s'effacer ; mais on peut la faire réapparaître au contact d'un sulfure alcalin (Crookes).

La *densité* du thallium est :

Métal fondu........	11,86 à....	0°	(Lamy),
—	11,85 à....	11°	(De la Rive),
—	11,81		(Crookes)
Métal forgé........	11,88		Id.
Métal étiré en fils...	11,91		Id.
— ...	11,81 à....	11°	(De la Rive).

Son coefficient de *dilatation* linéaire est à 40 degrés, d'après Fizeau :

0,00003021.

L'allongement de l'unité de longueur pour l'échauffement de zéro à 100 degrés est :

0,003135.

La *chaleur spécifique* du thallium est voisine de celle du plomb ; elle est:

0,0325 (Lamy),
0,0335 (Regnault).

La chaleur spécifique rapportée à un équivalent de métal Tl = 204, est donc :

6,83 (Regnault).

Le *point de fusion* du thallium est :

290° (Lamy),
288° (Crookes).

On peut donc fondre ce métal dans un bain d'acide sulfurique.

Sa chaleur de fusion n'a pas été mesurée.

Il commence à se volatiliser, quand on le chauffe un peu au-dessus de son point de fusion.

L'ébullition se produit au rouge vif et permet d'opérer la distillation du métal dans un courant d'hydrogène.

Sa conductibilité calorifique est assez faible. Quant à sa *résistance électrique*, elle est voisine de celle du plomb. La résistance spécifique (résistance de 1 centimètre de long sur 1 centimètre carré de section) est :

A 0°......... 16605 C. G. S. (Matthiessen et Vogt)
12°......... 17604 C. G. S. (De la Rive).

On en déduit que la résistance d'un fil de thallium de 1 millimètre de diamètre est par mètre de :

$0^{ohm},2114$........ (à 0°, Matthiessen),
$0^{ohm},2254$........ (à 12°, De la Rive).

Elle croît d'ailleurs avec la température, d'une manière peu différente des métaux usuels (Voy. à ce sujet les recherches de Matthiessen et Vogt, *Ann. de Pogg.*, CXVIII, 431, et de De la Rive, *Comptes rendus*, LVI, 588).

Le thallium et ses combinaisons sont *diamagnétiques.*

Le *spectre* du thallium est surtout caractérisé par une magnifique raie verte douée d'un vif éclat, qui correspond à :

$$\lambda = 0^{\mu},535.$$

C'est l'apparition de cette raie qui a fait découvrir le thallium par Crookes et aussi par Lamy.

Tous les composés du thallium colorent en vert intense la flamme du gaz et de l'alcool, mais la coloration est fugace ; elle persiste davantage quand on introduit dans la flamme sur le fil de platine un peu de thallium métallique.

Au spectroscope, on aperçoit alors une ligne verte très intense, en même temps qu'une autre raie jaune pâle, nébuleuse et fugitive :

$$\lambda = 0^{\mu},568$$

(Lecoq de Boisbaudran, *Spectres lumineux*, 141, pl. XXI).

La ligne principale du thallium est voisine de l'une des raies du groupe vert du baryum. Crookes l'avait considérée comme coïncidant avec la raie δ Ba de Kirchhoff et Bunsen (*Philos. Trans.*, CLIII, 1863, 277).

D'après Gassiot, elle serait traversée en son milieu par l'une des raies du baryum (*Lond. Roy. Soc. Proc.*, XII, 536). Le déplacement de ces dernières selon les conditions de production du spectre, comme l'a montré Lecoq, diminue beaucoup l'intérêt de ces coïncidences.

Kirchhoff et Bunsen ont constaté que cette raie ne correspond à aucune raie noire du spectre solaire (*Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVII, 389).

Suivant Nicklès, la présence du sodium masque le spectre du thallium : la flamme n'est plus colorée et ne montre plus de raie verte au spectroscope (*Comptes rendus*, LVIII, 132).

Quand on produit le spectre au moyen de l'étincelle électrique, la seconde raie de Lecoq : $\lambda = 0^{\mu},568$, n'apparaît plus, mais il y a de part et d'autre de la raie principale un certain nombre de raies brillantes, dont le tableau vient ci-après d'après les recherches de Huggins et de Thalén. Elles sont désignées par leurs longueurs d'onde exprimées en $\frac{\mu}{10\,000}$:

Région du spectre.	Huggins.	Thalén.	Lecoq.
Rouge	6547	»	»
Orangé	6240	»	»
Id.	6002	»	»
Id.	5949	5948	»
Jaune	5824	»	»
Id.	5771	»	»
Id.	»	»	5680
Id.	»	5608	»
Id.	5487	5490	»
Id.	»	5413	»
Id.	»	5360	»
Vert	**5347**	**5350**	**5349**

Région du spectre.	Huggins.	Thalén.	Lecoq.
—	—	—	—
Vert	5153	5153	»
Id.	»	5085	»
Id.	5078	5079	»
Id.	5054	5053	»
Id.	4980	4982	»
Bleu	»	4946	»
Id.	4893	4892	»
Id.	4767	»	»
Id.	4737	4736	»
Violet	4112	»	»

Hartley, en photographiant le spectre du thallium, a reconnu l'existence d'un grand nombre de lignes dans l'ultraviolet (*Trans. Dublin Soc.* [2], I, 1882).

Liveing et Dewar ont réalisé l'inversion de la ligne verte, par absorption lumineuse au travers des vapeurs du métal (*Proc. Royal Soc.*, XXVII, 1878, 132). Cette inversion n'avait pas réussi à Lockyer et Roberts.

Récemment H. Becquerel a trouvé dans le spectre d'émission du thallium une raie active dans l'infra-rouge : $\lambda = 11500$ (*Comptes rendus*, 1884, XCIX, 376).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU THALLIUM.

Le thallium se combine facilement par voie directe avec la plupart des métalloïdes. La mesure des affinités mises en jeu nous est donnée par les chaleurs dégagées dans les réactions. Le tableau suivant contient quelques résultats dus à Thomsen (*Journ. f. prakt. Chem.*, 1875, XII, 105) :

	Composants.	Équivalent.	Chaleur dégagée.
	—	—	—
			Cal.
Protoxyde anhydre	$Tl + O$	212	+ 21,5
— hydraté	$Tl + O + HO$	221	+ 23,1
	$Tl + O^2 + H$	»	+ 57,6
— dissous	$Tl + O + Aq$	»	+ 20,0
Peroxyde hydraté	$Tl + O^3 + 3HO$	255	+ 41,7
Protochlorure solide	$Tl + Cl$	239,5	+ 48,6
— dissous	»	»	+ 38,5
Protobromure solide	$Tl + Br$	284	+ 42,4
Tribromure dissous	$Tl + Br^3$	444	+ 57,3
Protoiodure solide	$Tl + I$	331	+ 30,2
Protosulfure solide (1)	$Tl + S$	220	+ 10,8

Ces valeurs se rapportent aux composants pris dans leur état à 15 degrés. Elles nous montrent que les affinités du thallium sont assez grandes, surtout pour le chlore et ses congénères. Avec l'oxygène la chaleur dégagée est beaucoup moindre que pour le zinc ; aussi ce métal déplacera le thallium de ses combinaisons, bien que l'oxyde de thallium soit une base plus énergique que celui de zinc.

(1) Précipité.

Action des corps simples. — L'*oxygène* agit promptement sur le thallium surtout chauffé. Conservé à l'air, il se recouvre d'une pellicule noire de protoxyde, qui protège les parties profondes du métal : l'action est déjà rapide à 100 degrés. Au-dessous du rouge, il se produit du peroxyde noir ; au rouge vif, il ne se forme plus que du protoxyde.

L'oxyde thalleux étant soluble dans l'eau, sa formation est facile, quand on maintient le métal dans de l'eau aérée, ou mieux dans de l'eau chaude traversée par un courant d'oxygène : une lame de thallium disparaît assez promptement dans le liquide, qui devient fortement alcalin.

Le thallium fondu avec du *soufre* donne du monosulfure TlS noir cristallin et cassant (Carstanjen).

Le *sélénium* produit de même une matière noirâtre cassante, non cristalline (Carstanjen).

Le *chlore* attaque le métal dès la température ordinaire, mais le protochlorure qui prend naissance, préserve les couches profondes. Vers 300 degrés, la combinaison se produit facilement et donne un chlorure jaunâtre cristallin qui contient Tl^2Cl^3, $TlCl^2$, ou même $TlCl^3$.

Le *brome* et l'*iode* donnent également des combinaisons directes.

L'*azote* ne se combine pas directement au thallium, même au rouge (Flemming).

Le *phosphore* s'unit assez difficilement avec le métal : ce dernier, chauffé dans la vapeur de phosphore, se recouvre d'une pellicule noire et boursouflée de phosphure (Flemming, *Jenaer Zeitschr. f. Chem.*, 1869, 292).

L'*arsenic* fondu avec le thallium, donne des arséniures cristallins ; 2 ou 3 pour 100 d'arsenic incorporés dans le thallium ne changent pas les propriétés du métal (Carstanjen).

Le thallium s'unit aisément avec un grand nombre de métaux.

Action des corps composés. — Le thallium ayant pour les métalloïdes des affinités moyennes, ne possède qu'un pouvoir réducteur assez faible.

L'*eau* n'est pas décomposée par le thallium ; la réaction :

$$HO + Tl = TlO \textit{ dissous} + H,$$

absorberait de la chaleur, soit $14^{Cal},5$. Dans l'eau bouillie mise à l'abri de l'air, le thallium conserve indéfiniment son éclat, et son poids demeure invariable.

L'*acide carbonique sec* est sans action sur le métal.

Les *acides étendus* sont décomposés par le thallium. La dissolution est facile avec l'acide sulfurique étendu ou concentré, avec l'acide fluorhydrique, avec l'acide azotique : elle est assez pénible avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique à cause de l'insolubilité des sels ainsi formés.

Le thallium précipite de leurs solutions salines l'*or*, l'*argent*, le *mercure*, le *cuivre*, le *plomb* ; il ne précipite pas le cadmium, le zinc, le fer, l'étain, le nickel, le bismuth, l'antimoine, le platine, l'osmium, l'iridium, le palladium (W. Reid, *Chem. News*, XII, 242).

PLACE DU THALLIUM DANS LA CLASSIFICATION DES MÉTAUX.

Le thallium présente un ensemble de propriétés qui lui assignent une place séparée dans la classification des métaux.

Par ses propriétés physiques, le thallium métallique se rapproche beaucoup du plomb : c'est comme ce dernier un métal aisément fusible, mou et grisâtre.

Chimiquement, il possède une allure tout originale : il fournit comme le plomb, un chlorure, un bromure, un iodure insoluble : le sulfure est noir comme le sulfure de plomb, également insoluble dans les sulfures alcalins, mais au contraire soluble dans les acides étendus. L'analogie avec le plomb se retrouve encore dans l'action du zinc sur les sels thalleux, qui fournissent le thallium métallique en lamelles cristallines très semblables au plomb précipité de même.

Mais le protoxyde thalleux est soluble, et se comporte comme une base alcaline; le carbonate et le sulfate thalleux sont solubles et stables comme les sulfates et carbonates alcalins.

Bien plus, il y a entre les sels thalleux et les sels de potasse ou d'ammoniaque un isomorphisme à peu près constant (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, CXLVI, 602).

Les chlorure, iodure, fluorure, fluosilicate thalleux cristallisent en cubes microscopiques comme les mêmes composés potassiques.

Les nitrates de potassium, d'argent, d'ammonium donnent des cristaux du système orthorhombique comme le nitrate thalleux : les angles diffèrent de quantités notables qui atteignent 4 degrés, mais Rammelsberg n'en conclut pas moins à leur isomorphisme.

Le phosphate monothalleux est isomorphe du phosphate diammoniacal.

L'isomorphisme est très rigoureux pour les perchlorates, et aussi pour les sulfates de potassium, d'ammonium, de rubidium et de thallium : il n'est pas moins bien caractérisé pour les sulfates doubles formés avec les métaux de la série magnésienne (magnésium, fer, nickel, zinc) par le potassium, l'ammonium et le thallium. Il est parfait pour les aluns.

La même corrélation se retrouve pour un grand nombre de sels à acides organiques.

Les quadroxalates de thallium, de potassium, d'ammonium, donnent des cristaux identiques (il n'en est pas de même des oxalates neutres, bioxalates, tartrates neutres).

Le même isomorphisme s'observe pour les bitartrates, qui sont tous les trois orthorhombiques :

Thallium....... $m : m = 110^\circ\ 12'$ (Schabus),
Potassium...... $m : m = 109^\circ\ 8'$ (Descloizeaux).

C'est aussi ce qui a lieu pour les sels de Seignette, orthorhombiques :

$$MNaC^8H^4O^{12} + 8\,Aq,$$

M pouvant être du potassium, du thallium, de l'ammonium. Les émétiques :

$$SbO^3,TlO,C^8H^4O^{10},2HO,$$
$$SbO^3,KO,C^8H^4O^{10},HO,$$

sont des cristaux orthorhombiques rigoureusement isomorphes (Descloizeaux).

Je joindrai à cette énumération le ferrocyanure thalleux :

$$Tl^2FeCy^3 + 2HO,$$

qui fournit des cristaux anorthiques, identiques à ceux du rubidium (Wyrouboff).

H. Schröder a fait remarquer que le volume moléculaire spécifique de plusieurs sels thalleux (sulfate, azotate) est identique à celui des mêmes sels ammoniacaux (*Deutsche chem. Gesell.*, 1874, 676).

D'autre part, le thallium donne un peroxyde insoluble, base faible dont les sels sont détruits promptement par l'eau : ce serait un analogue du sesquioxyde de manganèse, de fer, de cobalt. Mais aucun isomorphisme n'a été observé entre les sels de ces oxydes et les sels thalliques. Rammelsberg a donné comme un argument en faveur de ce rapprochement le mode de formation des periodates (*loc. cit.*).

La chaleur spécifique du thallium est pour un équivalent du métal, de 6, 8, nombre voisin de la chaleur spécifique moléculaire des métaux alcalins.

En résumé le thallium occupe parmi les métaux une place assez indépendante.

Comme métal, il se rapproche du plomb par ses propriétés physiques, du plomb ou de l'argent par l'insolubilité des sels haloïdes et du sulfure, des métaux alcalins par la solubilité de l'oxyde, du sulfate, du carbonate, et par sa chaleur spécifique.

L'oxyde thalleux est comparable aux alcalis : les sels thalleux sont assimilables aux sels alcalins.

L'oxyde thallique est peut-être analogue aux sesquioxydes de la série du fer.

ÉQUIVALENT ET POIDS ATOMIQUE.

Lamy a déterminé l'équivalent du thallium en évaluant la quantité d'acide sulfurique contenu dans un poids connu de sulfate thalleux : il a obtenu ainsi 204,3. En dosant le chlore dans le chlorure thalleux, il est arrivé comme moyenne de trois expériences au nombre 204,0.

Crookes par diverses méthodes peu concordantes avait trouvé d'abord 203 (en moyenne). Mais par de nouvelles expériences basées sur la transformation en nitrate d'un poids déterminé de thallium, il est arrivé à la valeur 204,8 (1) (*Chem. News*, XXVI, 231).

Werther est parti de l'iodure thalleux. Ce dernier composé étant détruit par

(1) Les équivalents de l'oxygène et de l'azote étant 8 et 14.

le zinc dans une lessive alcaline, il dosait l'iode : cinq expériences lui ont donné le nombre 204,4. Trois autres expériences effectuées en décomposant l'iodure par l'ammoniaque et l'azotate d'argent, lui ont fourni la moyenne 203,5.

Hebberling a repris les méthodes suivies par Lamy : le sulfate thalleux lui a donné comme moyenne de trois nombres, 204,13. Deux déterminations sur le chlorure l'ont conduit à 203,65.

Nous résumons dans le tableau suivant les diverses valeurs obtenues :

Lamy..............	204,3
Id.	204
Crookes (ancienne)....	203
Id. (nouvelle)....	204,8
Werther............	204,4
Id.	203,5
Hebberling..........	204,13
Id.	203,65

Nous adopterons pour l'équivalent :

204.

Le poids atomique du thallium a la même valeur.

BIBLIOGRAPHIE

HISTORIQUE, ÉTAT NATUREL ET EXTRACTION DU THALLIUM.

BISSCHOF. — État naturel. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXIX, 375.
BÖTTGER. — État naturel, extraction. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXIX, 378; XC, 22; XCVI, 294.
BUNSEN. — État naturel, extraction. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIII, 108.
CARSTANJEN. — État naturel, extraction. *Journ. für prakt. Chem.*, CII, 65.
A. COSSA. — État naturel. *Akad. dei Lincei* [3], II.
W. CROOKES. — Découverte. *Chem. News.*, 1861, III, 193 et 303. — *Royal. Soc. Proc.*, XII, 150. — *Répert. de chim. pure*, III, 211, et IV, 403. — Extraction. *Chem. News*, XXIX, 473.
GUNNING. — État naturel, extraction. *Arch. Néerl. des Sc. appl.*, III, 86. — *Jenaer Zeitsch. für Chem.*, 1868, 370. — *Bull. Soc. chim.*, X, 339.
HERAPATH. — Bismuth thallifère. *Pharm. J. Trans.*, IV, 302.
KIRCHHOFF et BUNSEN. — Méthode spectrale. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXII.
LAMY. — Découverte, état naturel, extraction. *Comptes rendus*, LIV, 1255. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVII, 385. — *Leçon professée à la Soc. chim.*, janvier 1863.
NORDENSKJŒLD. — État naturel, crookésite. *Sv. Vet. Akad. Handl.*, 1866, 10. — *Bull. Soc. chim.* [2], VII, 409.
RÖPPLER. — État naturel. *Sillim. Amer. Journ.* [2], XXXV, 420.
SCHRŒTTER. — État naturel. *Wien. Akad. Ber.*, XLVIII [2], 734. — Extraction. *Wien. Akad. Ber.*, L [2], 268.
STOLBA. — Extraction. *Chem. Centralblatt*, V, 115.
STRENG. — État naturel. *Berg' und Hüttenmänn. Zeit.*, 1865, 23.
WERTHER. — Tellure thallifère. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXIX, 129.
WILLM. — Extraction. *Bull. Soc. chim.*, V, 354. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 5.
WŒHLER. — État naturel, extraction. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLII, 263.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU THALLIUM.

H. BECQUEREL. — Spectre infra-rouge. *Comptes rendus*, 1884, XCIX, 376.
BUNSEN. — Spectre. *Ann. de Pogg.*, 1875, CLV, 230.
CARSTANJEN. — Propriétés. *Journ. für prakt. Chem.*, CII, 65.
CIAMICIAN. — Spectre. *Wien. Akad. Ber.*, LXXVI [2], 1877, 499.
CROOKES. — Spectre. *Philos. Trans.*, 1863, CLIII, 277. — *Philos. Mag.* [4], XXVI, 55.
FIZEAU. — Dilatation. *Comptes rendus*, LXVIII, 1125.
GASSIOTT. — Spectre. *Lond. Roy. Soc. Proc.*, XII, 536.
HARTLEY. — Spectre ultraviolet. *Trans. Dub. Soc.* [2], I, 1882.
HUGGINS. — Spectre. *Philos. Trans.*, 1864, CLIV, 139.
KIRCHHOFF et BUNSEN. — Spectres. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVII, 389.
LAMY. — Propriétés. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVII, 385 et [4], V, 410. — *Bull. Soc. Chim.* [2], XI, 210.
LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Spectre. *Spectres lumineux*, 141, pl. 21.
LIVEING et DEWAR. — Renversement du spectre. *Roy. Soc. Proc.*, 1878, XXVII, 132.
LOCKYER et ROBERTS. — Spectre d'absorption. *Roy. Soc. Proc.*, 1875, XXIII, 344.
MATTHIESSEN et VOGT. — Résistance électrique. *Ann. de Pogg.*, CXVIII, 431.
MILLER. — Spectre. *Roy. Soc. Proc.*, XII, 407. — *Philos. Trans.*, CLII, 1862, 861.
NICKLÈS. — Spectre. *Comptes rendus*, LVIII, 132.
REGNAULT. — Chaleur spécifique. *Comptes rendus*, LV, 887.
RIVE (DE LA). — Densité, résistance. *Comptes rendus*, LVI, 588.
THALÉN. — Spectre. *Mém. sur la déterm. des long. d'onde*, 1868.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES, ÉQUIVALENT DU THALLIUM.

CARSTANJEN. — Action du soufre, du sélénium et des métaux. *Journ. für prakt. Chem.*, CII, 65.
CROOKES. — Équivalent. *Chem. News*, XXVI, 231.
FLEMMING. — Action de l'azote, du phosphore. *Jenaer Zeitsch. für Chem.*, 1869, 292.
HEBBERLING. — Équivalent. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIV, 11.
LAMY. — Action de l'oxygène, propriétés, équivalent. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVII, 385. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 410. — *Bull. Soc. chim.* [2], XI, 210.
RAMMELSBERG. — Isomorphisme. *Ann. de Pogg.*, CXLVI, 602.
W.-C. REID. — Action sur les solutions métalliques. *Chem. News*, XII, 242. — *Jahresber.*, 1865, 243.
SCHRÖDER. — Isostérisme des sels thalleux et ammoniques. *Deutsche chem. Ges.*, 1874, 676.
THOMSEN. — Mesures thermiques. *Journ. für prakt. Chem.*, 1875, XII, 105.
WERTHER. — Propriétés, équivalent. *Journ. für prakt. Chem.*, XCI, 385; XCII, 128, 351, 358; CIV, 178.

OXYDES DE THALLIUM.

On connaît deux oxydes bien définis de thallium, le *protoxyde* TlO qui est une base soluble assez énergique, comparable aux oxydes alcalins, et le *peroxyde* TlO^3, base beaucoup plus faible, insoluble, dont les propriétés rappellent un peu celles du sesquioxyde de manganèse. On a décrit les hydrates TlO,3HO et TlO^3,HO.

Schœnbein avait admis un *sesquioxyde de thallium*, Tl^2O^3, poudre jaune insoluble, qui se formerait en petite quantité quand on réduit le peroxyde par l'eau oxygénée ou qu'on oxyde le métal avec le même réactif (*Journ. für prakt. Chem.*, XCIII, 35); mais ce n'était sans doute qu'un mélange mal défini.

Carstanjen conclut à l'existence d'un composé plus oxygéné, l'*acide thallique*, qui serait l'analogue de l'acide manganique.

PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO = 212$$
$$Tl^2O = 424$$

Oxyde anhydre. — Le protoxyde anhydre se produit par oxydation directe, quand le thallium est exposé à l'air. L'action, lente à la température ordinaire, est assez rapide à 100 degrés. Au-dessous du rouge, il se produit du peroxyde, qui se détruit de nouveau au rouge vif en reformant du protoxyde fondu (Lamy).

On peut également obtenir le protoxyde anhydre en déshydratant par la chaleur à l'abri de l'air, l'oxyde hydraté. Il suffit de chauffer à 100 degrés.

Le protoxyde de thallium est une poudre noire, qui jaunit en absorbant l'humidité de l'air. Il fond à 300 degrés en un liquide jaune foncé, qui attaque le verre, en produisant du silicate de thallium.

Il est soluble dans l'eau, en donnant une liqueur très alcaline. Sa chaleur de dissolution est pour un équivalent de protoxyde TlO = 212^{gr}, d'après Thomsen :

$$-1^{Cal},5.$$

L'alcool absolu le dissout en formant de l'*alcool thallique*, $C^4H^5TlO^2$, liquide incolore, dont la densité est 3,55. C'est, après le mercure, le plus lourd de tous les liquides : c'est aussi celui qui possède le plus grand pouvoir réfringent et dispersif. L'eau détruit cette combinaison en alcool et oxyde hydraté (Lamy, *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVII, 395).

La chaleur de formation du protoxyde anhydre est pour un équivalent TlO = 212 grammes :

$$Tl + O = TlO \textit{ anhydre}, \text{ dégage} \ldots\ldots + 21^{Cal},5.$$

Ce nombre est inférieur à la chaleur de formation de l'eau : aussi l'oxyde de thallium peut être réduit par l'hydrogène.

De même, d'après Flemming, il est réduit au rouge par l'oxyde de carbone.

Le chlore, le brome, l'iode attaquent l'oxyde anhydre avec élimination d'oxygène.

Solution de protoxyde. — Le thallium maintenu dans l'eau aérée, fournit facilement une solution de protoxyde. La réaction :

$$Tl + O + Aq = TlO \textit{ dissous},$$

dégage par équivalent $+ 20^{Cal}$. L'oxydation est très rapide quand on fait passer dans l'eau chaude un courant d'oxygène. On arrive plus aisément à une liqueur concentrée en chauffant le métal à 100 degrés et le plongeant dans l'eau qui dissout la couche d'oxyde, puis renouvelant cette opération un grand nombre de fois (Willm).

Lamy a conseillé de décomposer le sulfate thalleux par une dose calculée d'eau de baryte : il convient d'opérer en liqueur étendue, afin de rendre négligeable la perte de thallium entraîné par le sulfate de baryte. La réaction dégage par équivalent $+ 2^{Cal},9$.

On peut aussi faire agir la chaux sur l'oxalate thalleux.

Quel que soit le mode suivi, il faut éliminer autant que possible l'acide carbonique, soit de l'air employé pour oxyder le métal, soit des liqueurs qui doivent dissoudre l'oxyde. La concentration des solutions doit être effectuée rapidement pour éviter l'attaque des vases.

La solution de protoxyde de thallium est incolore, très alcaline au tournesol ; sa saveur est fortement alcaline. Quand on l'évapore, elle répand une odeur comparable à celle des lessives chaudes de potasse ou de soude.

Elle brunit le curcuma, mais la coloration ne persiste pas très longtemps (1).

Elle agit sur les acides à peu près comme les solutions alcalines. Thomsen a trouvé pour les chaleurs de saturation :

	Cal.
TlO *diss.* + HCl *diss.* = $TlCl$ *diss.*........	+ 13,7
TlO *diss.* + SO^3 *diss.* = $TlSO^4$ *diss.*.......	+ 15,5
TlO *diss.* + AzO^5 *diss.* = $TlAzO^6$ *diss.*.....	+ 13,7

Ces nombres sont à peu près identiques à ceux des alcalis et des terres alcalines. Aussi les actions sur les sels métalliques sont-elles semblables.

L'acide carbonique est absorbé facilement.

(1) Si on écrit avec du thallium métallique sur du papier de curcuma, les traits apparaissent en brun, quand on humecte d'un peu d'eau, mais disparaissent quelque temps après (Erdmann, *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXIX, 381).

L'hydrogène sulfuré fournit du sulfure noir insoluble.

Les solutions de protoxyde de thallium attaquent lentement, surtout à chaud, le verre et la porcelaine.

Protoxyde hydraté. — Les solutions abandonnent à la concentration de longues aiguilles prismatiques jaunâtres, dont la composition n'a pas été déterminée. Elles perdent facilement leur eau en laissant de l'oxyde noir, soit lorsqu'on les chauffe à 100 degrés, soit même quand on les place dans un espace maintenu sec.

Willm a obtenu accidentellement des cristaux volumineux orthorhombiques jaunes, formés lentement dans une solution d'oxyde ; ils contenaient :

$$TlO,3HO$$

(TlO anhydre trouvé pour 100 : 88,3; calculé, 88,7).

PEROXYDE DE THALLIUM ANHYDRE.

$$TlO^3 = 228$$
$$Tl^2O^3 = 456$$

Préparation. — 1° D'après Lamy, le thallium fondu absorbe l'oxygène avec incandescence; il se forme du peroxyde, pourvu qu'on opère au-dessous du rouge. Au rouge, il se produit un mélange des deux oxydes ; au rouge vif, il y aurait seulement du protoxyde.

Wœhler a obtenu du peroxyde de thallium en électrolysant de l'eau acidulée, par un courant assez intense, l'électrode positive étant une lame de thallium : celle-ci se couvre d'un dépôt noir de trioxyde (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLVI, 263, 375).

2° On peut obtenir du peroxyde anhydre en déshydratant par la chaleur le peroxyde hydraté : les résultats obtenus par les divers chimistes sont assez contradictoires (voy. ci-dessous, *Oxyde hydraté*), mais il semble démontré que la déshydratation est totale vers 115 degrés, mais qu'elle est toujours accompagnée de l'élimination de quelque dose d'oxygène. Si on opère à l'air, un peu d'acide carbonique se trouve fixé (Werther).

3° Le trichlorure ammoniacal de thallium se détruit immédiatement au contact de l'eau en peroxyde noir et chlorhydrate d'ammoniaque :

$$TlCl^3(AzH^3)^3 + 3HO = 3AzH^4Cl + TlO^3$$

(Willm, *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 28).

Composition. — Le peroxyde de thallium anhydre a pour formule TlO^3, d'après les analyses de Lamy :

		Calculé.	
Tl...........	= 204	89,47	
O............	= 8	3,51	10,53
2O..........	= 16	7,02	
TlO^3.........	= 228	100,00	

Lamy a trouvé pour l'oxygène total fixé sur le thallium par oxydation directe : 9,96 pour 100.

Pour l'oxygène de suroxydation il a trouvé 7,05.

Propriétés. — Le peroxyde anhydre est noir, insoluble dans l'eau. Il est inaltérable au rouge sombre ; au rouge vif, il éprouve une sorte d'effervescence due à un dégagement abondant d'oxygène ; le résidu est formé de protoxyde fondu.

L'acide sulfurique concentré ne l'attaque pas à froid, mais le détruit à chaud, en donnant du sulfate thalleux et de l'oxygène (1).

L'acide chlorhydrique le dissout à froid en donnant du trichlorure, mais il y a toujours perte d'oxygène et formation d'un peu de protochlorure.

L'hydrogène le réduit au rouge, en donnant d'abord le protoxyde, ensuite du thallium métallique. Il en est de même de l'oxyde de carbone.

D'après Böttger, un mélange de soufre et de peroxyde anhydre s'enflamme avec explosion par le choc ; un mélange fait de parties égales de peroxyde de thallium et de sulfure d'or, s'enflamme tranquillement par un léger frottement.

L'acide sulfhydrique sec, dirigé sur le peroxyde de thallium, s'enflamme aussitôt avec une faible explosion (Carstanjen).

Chauffé dans un courant de gaz ammoniac, il en absorbe une assez grande quantité ; mais il ne paraît pas se former ainsi de combinaison définie.

PEROXYDE HYDRATÉ DE THALLIUM.

$$TlO^3,HO = 237$$
$$TlHO^2 = 237$$

Préparation. — 1° Le thallium métallique ou le protoxyde sont rapidement attaqués par l'ozone humide. Une bande de papier imprégnée d'oxyde thalleux, brunit instantanément quand on la porte dans un espace contenant de l'ozone. On peut préparer du peroxyde hydraté en faisant barboter un courant d'air ozonisé dans une solution aqueuse de protoxyde : il se sépare en flocons bruns (Schœnbein, *Journ. f. prakt. Chem.*, XCIII, 35).

Il se forme aussi du peroxyde hydraté brun quand on fait agir de l'eau oxy-

(1) C'est ainsi que Lamy a dosé l'oxygène de suroxydation.

génée sur le thallium métallique ; mais, d'après Schœnbein, un excès du réactif détruit le peroxyde avec dégagement d'hydrogène et formation de protoxyde hydraté. D'après Weltzien (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXVIII, 129), l'eau oxygénée donnerait un mélange des deux oxydes hydratés.

2° Un grand nombre d'agents oxydants peuvent transformer le protoxyde en peroxyde hydraté, par exemple le permanganate de potasse, les hypochlorites, quoique moins aisément (Schœnbein).

Willm a conseillé de traiter par un courant de chlore la dissolution d'un sel thalleux, additionnée de potasse ou de carbonate de potasse : on obtient ainsi un hydrate de peroxyde bien exempt de protoxyde.

3° Quand on électrolyse une solution neutre ou ammoniacale de sulfate ou d'azotate de thallium, il se forme sur l'électrode positive en platine un dépôt brun pulvérulent de peroxyde hydraté (Böttger, Flemming).

4° On l'obtient en précipitant par un alcali la solution du trichlorure.

On peut aussi bien se servir du sesquichlorure (Lamy) :

$$2\,Tl^2Cl^3 + 3(KO,HO) = TlO^3,HO + 3\,TlCl + 3\,KCl + 2\,HO.$$

Composition. — Le peroxyde hydraté, desséché à froid en présence de l'acide sulfurique, contient un équivalent d'eau (Birnbaum, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXVIII, 133) :

		Calculé.	Birnbaum.
TlO^3	= 228	96,20	95,6
HO	= 9	3,80	3,9
TlO^3,HO	= 237	100,00	99,5

Propriétés. — C'est une poudre brune, insoluble dans l'eau et dans les alcalis étendus.

Sa chaleur de formation est, d'après Thomsen :

$$Tl + O^3 + HO = \text{peroxyde hydraté},$$

dégage par équivalent :

$$+ 41^{Cal},7.$$

Lamy avait trouvé que ce composé conserve encore un équivalent d'eau à 100 degrés ; mais cette assertion paraît inexacte. D'après Strecker, il ne resterait plus que 1/3 HO. Birnbaum a prétendu même que l'oxyde desséché à 100 degrés devient tout à fait anhydre.

Plus vraisemblablement, dès 60 ou 70 degrés, le peroxyde brun perd de l'oxygène, en même temps que de l'eau ; à 100 degrés, cette destruction est

encore plus notable. Elle est accompagnée d'une absorption d'acide carbonique, qui compense la perte d'oxygène, de sorte que les pesées ne semblent indiquer qu'une déshydratation. Celle-ci ne paraît totale qu'à 115 degrés, mais le résidu contient du protoxyde (Werther).

Le peroxyde hydraté traité par l'acide chlorhydrique étendu se dissout avec facilité en donnant du trichlorure de thallium ; si on opère en liqueur concentrée, il se dégage du chlore par réduction de l'oxyde.

L'acide sulfurique concentré le dissout avec dégagement de chaleur, et perte d'oxygène ; l'acide un peu étendu le dissout sans décomposition, à une douce chaleur.

L'acide sulfureux le réduit immédiatement avec formation de sulfate thalleux ; de même l'acide arsénieux donne de l'arséniate de protoxyde.

L'acide tartrique le réduit à l'ébullition : il se dégage de l'acide carbonique, et la liqueur contient du tartrate et du formiate thalleux. L'acide oxalique ne le réduit que par une ébullition prolongée : il forme tout d'abord de l'oxalate de peroxyde, poudre blanche insoluble assez stable.

Chauffé avec une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, il se dissout totalement, avec dégagement de gaz ammoniac, et production de trichlorure ammoniacal :

$$TlO^3,HO + 3\,AzH^4Cl = TlCl^3(AzH^3)^3 + 4\,HO,$$

la liqueur étendue d'eau redonne du peroxyde noir par une réaction à peu près inverse (Willm) (1).

L'hydrate de peroxyde se détruit au contact de l'eau oxygénée : la présence d'acide chlorhydrique paraît accélérer beaucoup la réaction (Schœnbein, Willm, Weltzien).

ACIDE THALLIQUE (?).

Carstanjen a admis l'existence d'un acide thallique soluble plus oxygéné que le peroxyde TlO^3, qui serait comparable à l'acide manganique. Il a basé ses conjectures sur l'observation suivante :

Quand on dirige un courant de chlore à travers du peroxyde hydraté de thallium, récemment précipité, en suspension dans une lessive concentrée de potasse, le liquide prend une coloration intense d'un rouge violacé. La liqueur peut être évaporée, étendue, ou filtrée sur du papier, sans décomposition ; mais l'addition d'acide sulfurique produit des torrents d'oxygène et du sulfate thalleux ; l'acide chlorhydrique fournit du chlore et du chlorure thalleux. Carstanjen a considéré ce liquide coloré comme une dissolution de thallate de potasse (*Journ. f. prakt. Chem.*, CI, 55).

(1) Le dégagement de gaz ammoniac provient de la décomposition par l'ébullition du trichlorure ammoniacal.

SULFURES DE THALLIUM.

On a décrit deux sulfures de thallium TlS et TlS^3, correspondant au protoxyde et au peroxyde. En outre, Carstanjen a obtenu des produits intermédiaires qu'il a considérés comme des composés définis. Le monosulfure donne avec l'arsenic un arséniosulfure ; le trisulfure forme avec les sulfures alcalins, des combinaisons cristallisées qui seront étudiées plus loin.

MONOSULFURE DE THALLIUM.

$$TlS = 220$$
$$Tl^2S = 440$$

Préparation. — 1° En fondant ensemble équivalents égaux de thallium et de soufre, on obtient un sulfure noir cristallin et cassant (Carstanjen).

2° Quand on traite par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfhydrate d'ammoniaque, une solution alcaline de sel thalleux, on a un précipité noir, insoluble dans les sulfures alcalins, mais soluble dans les acides minéraux. Aussi la précipitation ne se produit pas dans les liqueurs acides ; elle a lieu dans les solutions qui contiennent seulement de l'acide acétique libre.

Le sulfure ainsi obtenu est amorphe et sans doute hydraté. Si on le chauffe fortement après dessiccation, il fond et donne par refroidissement une masse noire cristalline à facettes, semblable au sulfure produit par union directe (Lamy).

D'après Hebberling (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIV, 11), quand on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution légèrement acide de sulfate thalleux, il se forme de petites lamelles très brillantes d'un noir bleu, qui apparaissent au microscope formées de tétraèdres mâclés.

3° En chauffant pendant quelque temps une solution alcaline de sel thalleux avec de l'hyposulfite de soude, Carstanjen a préparé du sulfure sous forme d'une poudre noire cristalline.

	Calculé.	Hebberling.	Carstanjen (sulfure direct).
Tl.......... = 204	92,77	92,62	»
S........... = 16	7,23	7,30	7,29
TlS......... = 220	100,00	99,92	»

Propriétés. — Le sulfure de thallium, même précipité, est tout à fait insoluble dans l'eau et dans les sulfures alcalins.

La densité du sulfure fondu est environ 8 (Lamy).

Le sulfure amorphe précipité s'oxyde avec facilité au contact de l'air, avec formation de sulfate; aussi faut-il le laver avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique. Le sulfure cristallisé d'Hebberling paraît moins oxydable.

Chauffé, le sulfure de thallium peut fondre et cristalliser par refroidissement : mais il commence à se dissocier en dégageant du soufre, quand on le maintient fondu (Lamy).

Sa chaleur de formation a été mesurée par Thomsen :

$$\text{Tl} + \text{S } \textit{solide} = \text{TlS } \textit{précipité},$$

dégage par équivalent $+10^{\text{Cal}},8$. Ce nombre n'est pas très élevé, et cette circonstance rend compte de la destruction partielle qui se produit au rouge. C'est par suite de cette décomposition et non par une véritable réduction, que le sulfure de thallium paraît être réduit dans un courant d'hydrogène, comme l'a observé Carstanjen.

Le sulfure de thallium est insoluble dans l'ammoniaque, dans les alcalis, dans les carbonates et les cyanures alcalins. Il se dissout aisément dans les acides sulfurique et azotique, moins vite dans l'acide chlorhydrique, difficilement dans l'acide oxalique et dans l'acide acétique.

TRISULFURE DE THALLIUM.

$$TlS^3 = 252$$
$$Tl^2S^3 = 504$$

Les sels thalliques, traités par l'hydrogène sulfuré, donnent du monosulfure de thallium et du soufre; il ne se forme pas de trisulfure.

Carstanjen a préparé ce dernier, en fondant du thallium avec un excès de soufre, et calcinant à l'abri de l'air le produit fondu, pour éliminer le soufre non combiné. On a ainsi une masse noire amorphe, aisément fusible, dure et cassante au-dessous de 12 degrés, molle et s'étirant en fils pendant l'été. Sa composition est représentée par TlS^3 :

		Calculé.	Carstanjen.
Tl...........	= 204	80,95	»
3S...........	= 48	19,05	19,53
TlS^3..........	= 252	100,00	»

Il ne cède pas de soufre au sulfure de carbone. L'acide sulfurique étendu est sans action à froid, mais il le dissout peu à peu à chaud sans séparation de soufre (*Journ. f. prakt. Chem.*, CII, 65).

SESQUISULFURE DE THALLIUM (?).

Le sesquichlorure de thallium donne avec le sulfhydrate d'ammoniaque un précipité noirâtre, plus fusible que le protosulfure, qui par refroidissement cristallise en gros prismes d'un gris noir de composition variable. Carstanjen, qui les considère comme une combinaison intermédiaire entre les deux sulfures déjà décrits, a obtenu des résultats identiques par fusion directe de 1 équivalent de métal avec des doses de soufre comprises entre 1 et 3 équivalents.

Les sulfures de Carstanjen étaient voisins des sulfures TlS^2 ou Tl^2S^3. Ils ne me paraissent pas être des composés définis.

SULFOARSÉNIURE DE THALLIUM.

$$AsS^3,TlS = 343$$
$$TlAsS^2 = 343$$

On dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de sulfate thalleux additionnée d'acide arsénieux et acidulée d'acide sulfurique (1). Il se dépose un précipité rouge-brique qui contient AsS^3,TlS. Ce corps se détruit quand on le chauffe, en donnant un sublimé de sulfure d'arsenic et laissant un résidu de sulfure thalleux fondu. Traité par les alcalis, il leur abandonne le sulfure d'arsenic qui se dissout, le sulfure de thallium demeurant insoluble (Günning, *Arch. Néerl. des sc. nat.*, III, 86).

SULFURE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE THALLIUM.

$$KS,TlS^3 = 307$$
$$K^2S,Tl^2S^3 = 614$$

Préparation. — Schneider l'a préparé comme le sulfure double de potassium et de zinc, en fondant ensemble au rouge pendant dix minutes un mélange de 1 partie de sulfate thalleux avec 6 parties de soufre et 6 parties de carbonate de potasse sec.

En reprenant par l'eau la masse refroidie, on a une poudre cristalline rouge-cochenille, qui contient le sulfure double KS, TlS^3.

		Calculé.	Schneider.
K............	= 39	12,73	12,69
Tl............	= 204	66,43	66,20
4S...........	= 64	20,84	20,35
$KTlS^4$.........	= 307	100,00	99,24

(1) Il faut employer un excès de sulfate thalleux : si on opérait sur équivalents égaux du sel thalleux et d'acide arsénieux, la précipitation serait incomplète. En présence d'un grand excès d'acide arsénieux, tout le thallium demeurerait dissous.

Propriétés. — Ce sont des cristaux microscopiques, ayant l'aspect de tables quadratiques transparentes d'un jaune rougeâtre, donnant une poussière couleur de rouille. Leur densité est 4,263.

Ils sont inaltérables à l'air. Chauffés dans un tube, ils fondent sans altération appréciable en un liquide brun qui se dissocie au rouge faible en dégageant du soufre. La décomposition est régulière dans un courant d'hydrogène, la moitié du soufre étant éliminée de la substance qui n'est plus formée que d'un mélange à équivalents égaux des sulfures TlS et KS (1).

Si la fusion n'est pas prolongée, on a par refroidissement une masse cristalline de sulfure double.

Il demeure inaltéré, même à chaud, au contact de l'eau, de la potasse, de l'ammoniaque. Les acides minéraux le détruisent surtout quand on chauffe.

Au contact d'une dissolution aqueuse de nitrate d'argent, les cristaux se colorent peu à peu, sans changer de forme, en bleu d'acier, par suite de la substitution progressive de l'argent au potassium et même en partie au thallium (*Ann. de Pogg.*, CXXXIX, 661).

SULFURE DOUBLE DE THALLIUM ET DE SODIUM.

$$NaS,TlS^3 = 291$$

R. Schneider l'a obtenu, comme le composé potassique qui vient d'être décrit, sous forme d'une poudre amorphe, très altérable (*loc. cit.*).

SÉLÉNIURE DE THALLIUM.

$$TlSe = 243,8$$
$$Tl^2Se = 487,6$$

Préparation. — 1° Quand on fond ensemble équivalents égaux de sélénium et de thallium, on obtient un séléniure gris noirâtre, boursouflé, cassant, non cristallin (Lamy, Carstanjen).

2° En faisant arriver un courant d'hydrogène sélénié dans une dissolution de carbonate thalleux, on a des lamelles grisâtres brillantes de séléniure (Fr. Kuhlmann, *Bull. Soc. chim.* [2], I, 330).

Propriétés. — Le séléniure de thallium fond à 340 degrés. Exposé à l'air, il se ternit rapidement : ainsi la cassure du séléniure fondu, qui fraîche possède un vif éclat métallique, ne tarde pas à s'iriser, puis à se recouvrir d'une couche noirâtre.

Le séléniure précipité se dissout facilement dans les acides sulfurique et chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène sélénié. L'acide azotique le transforme en sélénite thalleux.

(1) Soufre éliminé, trouvé : 10,5 pour 100; calculé : 10,42.

Le séléniure fondu est moins attaquable : l'acide sulfurique concentré ne l'attaque que lentement à chaud.

PERSÉLÉNIURE DE THALLIUM.

En fondant ensemble 1 équivalent de thallium avec 2 à 3 équivalents de sélénium, on observe une vive réaction : la masse cristallise par le refroidissement en prismes gris noirâtre radiés, qui ressemblent à l'antimoine métallique. C'est, d'après Carstanjen, un séléniure inférieur à TlS^3, peut-être TlS^2 (?).

Ce composé est moins altérable que le séléniure ordinaire, et conserve longtemps son éclat. Il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique concentré froid, ni par le même acide étendu chaud ; mais, quand on le chauffe avec l'acide concentré, il se dégage de l'acide sulfureux, avec dépôt de sélénium et formation d'une liqueur verte (Carstanjen, *loc. cit.*).

CHLORURES DE THALLIUM.

Le chlore attaque le thallium dès la température ordinaire ; mais l'action est promptement arrêtée par la formation d'une croûte mince de chlorure. Vers 300 degrés, la réaction est vive, et donne lieu à la formation d'un chlorure de composition variable avec les conditions de l'expérience.

On connaît plusieurs chlorures de thallium :

$TlCl$,
$TlCl^3$ (connu anhydre et hydraté),
Tl^2Cl^3,
$TlCl^2$.

Ces deux derniers sont souvent considérés comme formés par la combinaison des deux premiers.

Le protochlorure peut se combiner à plusieurs chlorures métalliques ; nous citerons les sels doubles :

$3\,TlCl,Fe^2Cl^3$,
$TlCl,2\,HgCl$,
$TlCl,PtCl^2$.

Carstanjen a indiqué aussi des chlorures doubles formés avec le chlorure de zinc et le chlorure roséo-cobaltique.

Le trichlorure donne un composé ammoniacal :

$$TlCl^3,3\,AzH^3.$$

Il se combine aux chlorures alcalins. Nous décrirons les sels doubles :

$3\,AzH^4Cl,TlCl^3$ (anhydre et hydraté),
$3\,KCl,TlCl^3 + Aq$,
$2\,KCl,TlCl^3 + Aq$.

On décrira ultérieurement le sel cuivrique :

$CuCl,TlCl^3$.

PROTOCHLORURE DE THALLIUM.

$TlCl = 239{,}5 = 4^{vol.}$

Préparation. — On le prépare en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution d'un sel de protoxyde de thallium : il se forme immédiatement un précipité blanc caillebotté, qui se dépose promptement et ne tarde pas à se transformer en une poudre plus dense.

Sa composition correspond à la formule TlS.

		Calculé.	Lamy.
Tl..........	= 204	85,18	»
Cl............	= 35,5	14,82	14,82
TlCl..........	= 239,5	100,00	»

Propriétés. — Le protochlorure de thallium est une poudre blanche, qui, d'après Hebberling, devient violette à la lumière, mais beaucoup plus lentement que le chlorure d'argent.

Il fond facilement, à 434 degrés (Carnelley), en une masse transparente jaunâtre qui redevient blanche par refroidissement (1).

A une température plus élevée, il se volatilise sans décomposition apparente. Sa densité de vapeur a été mesurée par H. Roscoë (*Deutsche chem. Gesell.*, 1878, 1196) : en opérant dans des ballons de porcelaine par la méthode de Sainte-Claire Deville et Troost, il a obtenu, vers 850 et 1020 degrés, des densités comprises entre 7,4 et 8,75 ; la moyenne s'est trouvée :

8,40.

La densité théorique pour TlCl = 4 vol. serait 8,49.

La densité du chlorure fondu est :

7,02 (Lamy).

(1) D'après Hebberling, le chlorure fondu donne en se solidifiant une matière cristalline brune, qui ne tarde pas à redevenir blanche.

Il est peu soluble dans l'eau. 1 partie de chlorure exige pour se dissoudre, d'après Hebberling :

A 0°	504	parties d'eau,
16°	377	—
16°,5	359	—
100°	63	—

Crookes et Lamy avaient trouvé une solubilité un peu plus grande (1).

La chaleur de dissolution est, d'après les évaluations de Thomsen, pour Tl Cl = 239^{gr},5, de :

$$-\ 10^{Cal},1.$$

La présence d'acide chlorhydrique libre diminue cette solubilité.

Les solutions chaudes saturées abandonnent par refroidissement du chlorure cristallisé : d'après Hebberling, ce sont des cubes microscopiques.

Le chlorure de thallium est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'ammoniaque, ce qui le distingue immédiatement du chlorure d'argent.

L'acide sulfurique concentré le détruit en formant du sulfate thalleux.

Les réactifs oxydants, tels que l'eau de chlore, le permanganate de potasse en présence d'acide chlorhydrique, le transforment en perchlorure.

L'aluminium précipite de ses solutions aqueuses, à 90 degrés, du thallium métallique (Cossa, *Nuovo Cimento* [2], III, 75).

La chaleur de formation du protochlorure de thallium a été mesurée par Thomsen. La réaction :

$$\mathrm{Tl} + \mathrm{Cl} = \mathrm{TlCl}\ \textit{solide},$$

dégage par équivalent :

$$+\ 48^{Cal},6.$$

Cette valeur est considérable, elle explique la stabilité du chlorure, et montre qu'on pourrait l'obtenir par l'action du gaz chlorhydrique sur le thallium ou sur le protoxyde.

Le chlorure de thallium se dissout dans les solutions de chlorure ferrique et de chlorure mercurique, avec lesquels il fournit des sels doubles cristallisés indiqués plus haut, qui seront décrits à côté du métal correspondant.

(1) D'après Crookes, 1 partie se dissout :

A 15° dans	234	parties d'eau,
100° —	100	—

TRICHLORURE DE THALLIUM.

$TlCl^3 = 310,5.$

Préparation du trichlorure hydraté. — 1° On traite le thallium ou le protochlorure sous l'eau par un courant prolongé de chlore, jusqu'à ce que la liqueur ne se trouble plus par l'addition de chlorure platinique (1). Puis on chasse l'excès de chlore par l'acide carbonique, et on concentre la liqueur dans le vide sec : il reste une masse cristalline incolore formée de longs prismes qui contiennent 2 équivalents d'eau (Werther, *Journ. f. prakt. Chem.*, XCI, 385). Je citerai l'analyse donnée par l'auteur :

		Calculé.	Werther.
Tl	= 204	62,09	62,82
3 Cl	= 106,5	32,42	32,08
2 HO	= 18	5,48	4,45
$TlCl^3,2HO$	= 328,5	99,99	99,35

Exceptionnellement, Werther a obtenu de longues aiguilles déliquescentes, beaucoup plus riches en eau et dont la formule serait :

$TlCl^3,15HO.$

(Eau pour 100 calculée : 30,32; trouvée : 31,17).

2° En traitant le protochlorure par l'eau régale, on obtient une dissolution, qui abandonne par l'évaporation dans une atmosphère de chlore, un résidu cristallin très hygrométrique, qui est formé par du trichlorure hydraté, sans doute identique à celui de Werther (Willm). Si le traitement par l'eau régale n'était pas assez prolongé, il se formerait des chlorures intermédiaires.

3° Quand on dissout dans l'acide chlorhydrique froid du peroxyde hydraté de thallium, fraîchement précipité, on n'observe pas de dégagement de chlore, et la liqueur produite contient du perchlorure. Il y a néanmoins le plus souvent réduction partielle et formation de quelques lamelles chatoyantes de sesquichlorure insoluble (2).

Préparation du trichlorure anhydre. — 1° Lamy l'a obtenu (?) en chauffant le chlorure thalleux vers son point de fusion dans un courant de chlore : il se forme un liquide de couleur ambrée, qui se décolore ensuite et cristallise par refroidissement.

(1) Le chlorure de platine $PtCl^2$ donne avec les sels thalleux un chloroplatinate jaune pâle insoluble ; il ne donne rien avec les sels thalliques.

(2) Ces lamelles ne se produisent pas si l'acide chlorhydrique est additionné d'acide azotique.

2° Le trichlorure hydraté $TlCl^3,H^2O^2$, perd son eau quand on le chauffe vers 50 à 60 degrés, mais en même temps il dégage un peu de chlore.

Propriétés. — Le perchlorure chauffé au-dessus de 100 degrés, dégage du chlore et se transforme en sesquichlorure.

Il est déliquescent et très soluble dans une petite quantité d'eau. Mais ses solutions concentrées se dissocient, quand on les étend de beaucoup d'eau, en donnant du peroxyde de thallium et de l'acide chlorhydrique : il est presque inutile de dire que la présence de ce dernier acide libre empêche la dissociation.

Les agents réducteurs tels que l'acide sulfureux, ramènent le trichlorure de thallium à l'état de protochlorure.

Le trichlorure anhydre absorbe le gaz ammoniac pour donner le composé :

$$TlCl^3,3\,AzH^3 \quad \text{(Willm).}$$

Il se combine avec l'éther éthylique, pour donner la combinaison :

$$TlCl^3,(C^4H^5O)^2,HCl + 2\,HO,$$

liquide fumant jaune obtenu par Nicklès (*Comptes rendus*, LVIII, 537) (1).

SESQUICHLORURE DE THALLIUM.

$$Tl^2Cl^3 = 514{,}5$$
$$3\,TlCl,TlCl^3 = 1029$$

Préparation. — 1° Le trichlorure sec perd déjà du chlore à 100 degrés ; si on chauffe plus fort le sel fondu, il continue à dégager du chlore, jusqu'à élimination de la moitié : le liquide brun ainsi obtenu, qui est formé de sesquichlorure, se prend par refroidissement en une masse cristalline jaune pâle très peu soluble (Lamy).

2° On peut produire directement le sesquichlorure en faisant agir le chlore sur le métal fondu et maintenu à une température élevée (Lamy).

3° On peut le former par voie humide, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à un mélange de sels thalleux et thalliques (Willm).

4° Quand on dissout le peroxyde hydraté dans l'acide chlorhydrique froid, il y a souvent réduction partielle et formation de lamelles chatoyantes *blanches*

(1) On l'obtient en traitant par le chlore le protochlorure de thallium en suspension dans l'éther : il se forme deux couches dont l'inférieure est formée par le composé thallique ; on distille dans un courant d'acide carbonique, pour chasser l'éther non combiné.

qui paraissent être du sesquichlorure. (D'après Werther, elles renferment pour 100 69,30 de protochlorure et 30,60 de trichlorure.)

Composition. — Le sesquichlorure est anhydre ; il est représenté par la formule Tl^2Cl^3. La plupart des chimistes le considèrent comme une combinaison de protochlorure et de trichlorure :

$$3\,TlCl, TlCl^3.$$

Je citerai les analyses d'un sesquichlorure de formation directe (Lamy) et d'un chlorure produit par voie humide (Willm) :

		Calculé.	Lamy.	Willm.
2Tl..........	= 408	79,31	79,58	78,96
3Cl..........	= 106,5	20,69	»	20,81
Tl^2Cl^3.........	= 514,5	100,00	»	99,77

Propriétés. — Le sesquioxyde de thallium se présente habituellement sous la forme de lamelles hexagonales jaunes, inaltérables à l'air.

Il fond entre 400 et 500 degrés en un liquide brun foncé, qui par solidification donne une masse jaunâtre dont la densité est 5,9. Au rouge, il perd du chlore et finit par laisser un résidu dont la composition se rapproche du protochlorure.

Il est peu soluble dans l'eau ; 1 partie de sel se dissout :

A 15° dans	380	parties d'eau	(Crookes),
17° —	346	—	(Hebberling),
100° —	53	—	(Hebberling),
	25	—	(Lamy).

La présence d'acide chlorhydrique libre paraît diminuer cette solubilité.

La solution présente à la fois les réactions des sels de protoxyde et de peroxyde de thallium.

Le sesquichlorure chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, est détruit avec production de sulfure noir : il se dégage du soufre et du gaz chlorhydrique (Hebberling).

Dans le gaz ammoniac sec, le sel brunit ; quand on chauffe plus fort, il fond en dégageant des vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque, et laissant finalement du protochlorure fondu. D'après Crookes et Church, on a :

$$3\,Tl^2Cl^3 + 4\,AzH^3 = 6TlCl + 3\,AzH^4Cl + Az$$

(*Chem. News*, VIII, 1).

La potasse décompose le sesquichlorure de thallium en donnant du proto-

chlorure, du peroxyde hydraté, et du chlorure de potassium, selon l'équation (Lamy) :

$$2\,Tl^2Cl^3 + 3\,KO + Aq = TlO^3,HO + 3\,TlCl + 3\,KCl + Aq.$$

Les agents réducteurs le ramènent à l'état de protochlorure.

BICHLORURE DE THALLIUM (?).

$$TlCl^2 = 275$$
$$TlCl,TlCl^3 = 550$$

En chauffant du thallium ou du protochlorure de thallium dans un courant de chlore, de façon à maintenir la masse bien fluide, Lamy a obtenu une matière jaune pâle, peu hygrométrique, aisément fusible, qui paraît contenir $TlCl^2$ (1). Calcinée, elle dégage du chlore et se transforme en sesquichlorure. Ce serait un bichlorure, ou une combinaison des deux chlorures principaux :

$$TlCl,TlCl^3.$$

Il n'est pas sûr que ce soit un composé défini.

TRICHLORURE AMMONIACAL DE THALLIUM.

$$3\,AzH^3,TlCl^3 = 361,5$$
$$(Az^3H^9Tl)Cl^3 = 361,5$$

Préparation. — 1° Le gaz ammoniac peut s'unir directement au trichlorure de thallium : on introduit dans un ballon du trichlorure sec, qui est en partie décomposé ; on chauffe d'abord doucement dans un courant de chlore, puis après avoir éliminé le chlore en excès, on fait arriver du gaz ammoniac sec.

2° Il est plus commode d'ajouter une solution alcoolique d'ammoniaque à du perchlorure de thallium mélangé d'alcool absolu : le sel se précipite immédiatement en une poudre blanche cristalline.

3° On peut préparer le même corps en faisant bouillir du peroxyde hydraté de thallium avec une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque : l'oxyde se dissout, il se dégage de l'ammoniaque. La liqueur additionnée d'ammoniaque précipite le sel étudié. On le lave à plusieurs reprises avec de l'eau ammoniacale pour enlever le sel ammoniac, puis à l'alcool ammoniacal, enfin avec un peu d'alcool absolu. On le dessèche dans le vide (2).

(1) Chlore pour 100 trouvé : 26,15, calculé : 25,82.

(2) Quand on ajoute de l'ammoniaque à une solution même concentrée de trichlorure de thallium, on obtient un précipité de peroxyde brun de thallium. Mais en présence de chlorhydrate d'ammoniaque, la précipitation n'a plus lieu à froid, et en liqueur concentrée, est remplacée par le dépôt de trichlorure ammoniacal. A chaud, il y a toujours formation de peroxyde (Willm).

Composition. — La formule de ce composé est :

$$3\,AzH^3,TlCl^3.$$

On le désigne quelquefois sous le nom de *chloramidure de thallium.* On le regarde souvent comme un chlorure de *thallammonium :*

$$(Az^3H^9Tl''')'''Cl^3,$$

le thallium, élément triatomique, remplaçant dans l'ammonium 3 H.

		Calculé.	Willm.
$3\,AzH^3$	= 51	14,0	13,61
Tl...........	= 204	56,5	56,90
3 Cl..........	= 106,5	29,5	29,57
$Az^3H^9TlCl^3$.....	= 361,5	100,0	100,08

Propriétés. — C'est une poudre blanche cristalline assez dense, friable, inaltérable à l'air sec.

L'eau la détruit immédiatement en sel ammoniac et peroxyde noir :

$$TlCl^3,3\,AzH^3 + 3\,HO = 3\,AzH^4Cl + TlO^3.$$

L'eau ammoniacale ou chargée de sel ammoniac est sans action.

La chaleur détruit ce composé, en dégageant du gaz ammoniac, du sel ammoniac, et de l'azote : il reste du protochlorure de thallium.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, et donne du chlorure double d'ammonium et de thallium (Willm, *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 28).

CHLORURE DOUBLE THALLIQUE D'AMMONIUM.

$$3\,AzH^4Cl,TlCl^3,4\,HO = 507$$
$$(AzH^4)^3TlCl^6,2H^2O = 507\ (1).$$

I. *Chlorure orthorhombique.* — La combinaison de trichlorure de thallium et d'éther donne avec le sel ammoniac au bout de quelque temps des tables incolores transparentes dérivées d'un prisme orthorhombique (Nicklès, *Journ. de pharm.* [4], I, 28).

Ce sont des prismes courts à six pans formés par les faces m et h^1, et limités par la base p. Ils présentent quelquefois les faces $b^{1/2}$ et un prisme horizontal $a\frac{1}{m}$.

Angles principaux :

$p : b^{1/2}$.......... = 141°
$m : h^1$.......... = 135°
$m : b^{1/2}$.......... = 128° 10′

(1) On le désigne parfois sous le nom de *chlorothallate d'ammonium.*

Les cristaux contiennent 4 HO, qu'ils perdent entièrement à 100 degrés.

		Calculé.	Nicklès.
3 AzH^4	= 54	10,65	8,52
Tl	= 204	40,24	»
6 Cl	= 213	42,01	42,11
4 HO	= 36	7,10	6,00
»	507	100,00	»

Ils sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool. La lumière les altère peu à peu : ils jaunissent et se recouvrent par places de taches brunes de peroxyde.

II. *Chlorure quadratique.* — On dissout du chlorure d'ammonium dans une solution chlorhydrique de peroxyde de thallium. La liqueur concentrée dans le vide sec, donne de gros cristaux transparents incolores, qui au premier abord semblent appartenir au système cubique, mais qui en réalité sont quadratiques (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, CXLVI, 597).

Forme primitive :

$$a : c = 1 : 0{,}795$$

Faces observées :

$$b^{1/2},\ m,\ h^1,\ p.$$

Angles principaux observés :

$$b^{1/2} : b^{1/2} \ldots\ldots = 115^\circ\ 58' \text{ (en haut)},$$
$$b^{1/2} : p \ldots\ldots = 131^\circ\ 38'$$
$$a^1 : h^1 \ldots\ldots = 128^\circ\ 40'$$

Les cristaux ont souvent un aspect dissymétrique par suite de la prédominance d'une des faces *m*.

Leur composition est la même que celle des cristaux de Nicklès :

		Calculé.	Rammelsberg.
3 AzH^4	= 54	10,65	»
Tl	= 204	40,24	40,32
6 Cl	= 213	42,01	42,79
4 HO	= 36	7,10	»
»	507	100,00	»

Ce sel, très soluble, n'est pas détruit par l'eau, même à l'ébullition. En solution concentrée froide, l'addition d'ammoniaque précipite du trichlorure ammoniacal (1).

(1) Willm a obtenu ce même sel en faisant cristalliser la dissolution chlorhydrique du chlorure ammoniacal. Ses analyses conduisent à une quantité d'eau plus petite (*loc. cit.*, p. 35).

CHLORURES DOUBLES THALLIQUES DE POTASSIUM.

On a décrit deux chlorures doubles formés par le trichlorure thallique avec le potassium. Ce sont :

$$3\,KCl,TlCl^3,4\,HO,$$

et

$$2\,KCl,TlCl^3,6\,HO.$$

Le premier est analogue et isomorphe du sel double d'ammonium précédemment décrit.

Chlorothallate tripotassique, $3\,KCl,TlCl^3,4\,HO$. — On dissout du chlorure de potassium dans la solution chlorhydrique de peroxyde de thallium ; la liqueur évaporée à froid, fournit de gros cristaux incolores transparents, d'aspect cubique, tout à fait semblables au sel d'ammonium préparé de la même manière (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, CXLVI, 597).

Ils contiennent 4 HO :

		Calculé.	Rammelsberg.
3 K............	= 117	20,53	19,00
Tl............	= 204	35,80	36,60
6 Cl...........	= 213	37,37	36,53
4 HO...........	= 36	6,30	5,87
$K^3TlCl^6,4\,HO$....	= 570	100,00	98,10

Willm leur attribue une formule différente :

$$3\,KCl,2\,TlCl^3,6\,HO.$$

Les cristaux sont quadratiques, comme ceux d'ammonium. La forme primitive est identique :

$$a : c = 1 : 0,795.$$

Faces observées :

$$b^{1/2}, m, h^1, p.$$

Angles principaux observés :

$b^{1/2} : b^{1/2}$........ = 97° 13′ (sur le côté),
$b^{1/2} : p$.......... = 131° 30′
$b^{1/2} : m$......... = 138° 33′

Ce sel n'est pas détruit par l'eau même à l'ébullition.

Chlorothallate dipotassique, $2\,KCl,TlCl^3,6\,HO$. — En préparant de grandes quantités du sel quadratique qui précède, Rammelsberg a obtenu des cristaux incolores transparents, parfois très gros, qui contiennent :

$$2\,KCl,TlCl^3,6\,HO.$$

Les cristaux dérivent d'un prisme clinorhombique :

$$a : b : c = 0{,}705 : 1 : 0{,}958.$$

Faces observées :

$$m, p, e^1, b^{1/2}.$$

Angles principaux observés :

$$b^{1/2} : b^{1/2} \ldots\ldots\ldots = 117^\circ\ 40'$$
$$b^{1/2} : m \ldots\ldots\ldots = 145^\circ\ 20'$$

Les cristaux perdent 4 HO dans le vide sec (*Ann. de Pogg.*, N. F., XVI, 709).

BROMURES DE THALLIUM.

Les combinaisons du brome et du thallium forment une série parallèle à celle des chlorures.

Nous décrirons les bromures :

$TlBr$,
Tl^2Br^3,
$TlBr^2$,
$TlBr^3$,

le bibromure et le sesquibromure pouvant être considérés comme produits par l'union des bromures extrêmes.

Le tribromure donne avec l'ammoniaque le composé :

$$TlBr^3, 3\,AzH^3;$$

il donne avec les chlorures alcalins les sels doubles :

$AzH^4Br, TlBr^3 + Aq$,
$KBr, TlBr^3 + Aq$,
$3\,KBr, 2\,TlBr^3 + Aq$,

que nous étudierons successivement.

PROTOBROMURE DE THALLIUM.

$$TlBr = 284$$

Préparation. — Le thallium est attaqué par le brome, mais l'action ne s'exerce que difficilement.

Pour préparer le bromure, on ajoute de l'acide bromhydrique ou du bromure de potassium à la solution d'un sel thalleux ; il se forme un précipité blanc cristallin encore plus insoluble que le protochlorure.

Propriétés. — C'est une poudre blanche, légèrement jaunâtre, qui fond à 463 degrés (Carnelley), en un liquide brun semblable au chlorure fondu; il donne, en se solidifiant, une masse jaune clair.

Il paraît beaucoup moins soluble que le protochlorure.

La chaleur de formation du protobromure est, d'après Thomsen :

$$\mathrm{Tl} + \mathrm{Br} = \mathrm{TlBr}\ \textit{solide},\ \text{dégage} \ldots\ldots \begin{cases} \text{(brome liquide)} \ldots & +\,42^{\mathrm{Cal}},4 \\ \text{(brome gazeux)} \ldots & +\,46^{\mathrm{Cal}},4 \end{cases}$$

Ces nombres sont un peu inférieurs à celui de formation du protochlorure, mais supérieurs à celui d'oxydation.

TRIBROMURE DE THALLIUM.

$$\mathrm{TlBr^3} = 444$$

Préparation. — Quand on ajoute du brome à du protobromure de thallium délayé dans un peu d'eau, il se dégage beaucoup de chaleur, et la matière se dissout.

D'après Thomsen, la réaction :

$$\mathrm{TlBr}\ \textit{solide} + 2\,\mathrm{Br}\ \textit{liquide} = \mathrm{TlBr}\ \textit{dissous},$$

dégage par équivalent $+14^{\mathrm{Cal}},9$.

La liqueur ainsi obtenue cristallise par évaporation dans le vide, en donnant une masse jaune très déliquescente, formée de tribromure à peu près pur (Willm).

Propriétés. — C'est une matière jaune, formée d'aiguilles enchevêtrées; elle brunit à la longue. Elle dégage une odeur très irritante de brome.

Le tribromure est peu stable; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ses solutions aqueuses s'altèrent moins par la dilution que celles du trichlorure.

Il présente des propriétés générales semblables à celles de ce dernier. Comme lui, il se combine au gaz ammoniac; il donne aussi avec l'éther un éther *bromothallique* $2\,\mathrm{TlBr^3},3\,\mathrm{C^8H^{10}O^2}$ (Nicklès).

SESQUIBROMURE DE THALLIUM.

$$\mathrm{Tl^2Br^3} = 648$$
$$\mathrm{TlBr^3},3\,\mathrm{TlBr^3} = 1296$$

Préparation. — 1° On peut l'obtenir en ajoutant de l'acide bromhydrique à un mélange en proportions convenables de sels thalleux et thalliques; le sesquibromure se précipite.

2° On y arrive aussi en faisant agir sur une dissolution de tribromure une dose convenable de protobromure.

3° En décomposant le bibromure de thallium par une petite quantité d'eau, on forme du sesquibromure rouge peu soluble :

$$6\,TlBr^2 = 2\,Tl^2Br^3 + 2\,TlBr^3.$$

Je citerai l'analyse du composé obtenu par le premier procédé :

		Calculé.	Willm.
2 TlBr.........	= 568	87,65	86,00
Br.............	= 80	12,35	12,60
Tl^2Br^3........	= 648	100,00	98,60

Propriétés. — Ce sont des lamelles hexagonales d'un rouge orangé ; l'eau les détruit en protobromure insoluble et perbromure qui demeure dissous. Aussi ne peut-on les faire recristalliser dans l'eau ; pour purifier les cristaux, on les lave avec de l'alcool faible.

Chauffé à l'abri de l'air, ce composé jaunit, puis brunit, et fond ; enfin il se sublime en globules bruns à chaud, jaunes à froid ; en même temps du brome se dégage (Willm, *loc. cit.*).

BIBROMURE DE THALLIUM.

$$TlBr^2 = 364$$
$$TlBr,TlBr^3 = 728$$

On ajoute un équivalent de protobromure à une solution contenant un équivalent de tribromure ; la liqueur bouillante dépose par refroidissement de longues et belles aiguilles jaunes, qui présentent au microscope l'aspect de prismes quadratiques. Ils ne sont pas détruits à 100 degrés.

L'eau les dédouble en sesquibromure rouge peu soluble et tribromure qui se dissout.

L'acide sulfureux les ramène à l'état de protobromure (Willm).

		Calculé.	Willm.
TlBr...........	= 284	77,78	77,28
Br.............	= 80	22,24	21,78
$TlBr^2$..........	= 364	100,00	99,06

TRIBROMURE AMMONIACAL DE THALLIUM.

$$3\,AzH^3,TlBr^3 = 495$$
$$(Az^3H^9Tl)Br^3 = 495$$

Préparation. — Ce composé se produit dans les mêmes conditions que le trichlorure correspondant.

Le meilleur procédé de préparation consiste à ajouter de l'alcool ammoniacal à une solution alcoolique concentrée de tribromure de thallium ; il se précipite une poudre blanche, qui contient $3\,AzH^3,TlBr^3$.

On l'appelle quelquefois *bromamidure de thallium* ou bien bromure de *thallammonium :*

$$\left.\begin{array}{l} AzH^4\ldots\ldots \\ AzH^4\ldots\ldots \\ AzHTl'''\ldots \end{array}\right\} Br^3$$

		Calculé.	Willm.
$3\,AzH^3$	= 51	10,30	9,60
Tl............	= 204	41,22	40,12
3 Br...........	= 240	48,48	48,29
»	495	100,00	98,01

Propriétés. — Le composé lavé à l'alcool absolu et séché dans le vide, constitue une poudre blanche, qui jaunit peu à peu.

Chauffé à 100 degrés, il jaunit, devient visqueux, et perd 11 à 12 pour 100 de son poids, tant en brome qu'en ammoniaque. Chauffé plus fort, il dégage de l'ammoniaque, du bromure d'ammonium, du brome, et laisse finalement un résidu de protobromure.

L'eau le détruit immédiatement, avec formation de peroxyde noir (Willm, *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 42).

BROMURE DOUBLE THALLIQUE D'AMMONIUM.

$$TlBr^3,AzH^4Br + Aq.$$

En ajoutant de l'ammoniaque à une solution de trichlorure de thallium, Willm a obtenu de longues aiguilles jaunes transparentes, qui contiennent d'après l'auteur 10 HO.

Ces mêmes cristaux ont été obtenus par Nicklès en dissolvant dans le bromhydrate d'ammoniaque la combinaison du perbromure de thallium avec l'éther; il leur attribue seulement 8 HO (*loc. cit.*).

Voici les analyses qu'ils ont données :

		Calculé.	Willm.
AzH^4..........	= 18	2,84	2,28
Tl.............	= 204	32,28	»
4 Br...........	= 320	50,64	50,28
10 HO..........	= 90	14,24	14,39
»	632	100,00	»

		Calculé.	Nicklès.
AzH^4	= 18	2,92	2,72
Tl	= 204	33,25	»
4 Br	= 320	52,11	51,96
8 HO	= 72	11,72	12,33
»	614	100,00	»

Ces cristaux s'effleurissent et deviennent opaques. Dans le vide sec, ou à 100 degrés, ils se déshydratent aisément.

Nicklès a obtenu par la même méthode des tables orthorhombiques, paraissant parfois hexagonales, qui contiennent seulement 4 HO.

$$AzH^4Br,TlCl^3,4HO.$$

Eau pour 100 calculée : 6,22 ; trouvée : 5,90.

BROMURES DOUBLES THALLIQUES DE POTASSIUM.

On a décrit deux bromures doubles thalliques formés avec le bromure de potassium :

$$KBr,TlBr^3,4HO,$$
$$3KBr,2TlBr^3,6HO.$$

Bromure monopotassique, $KBr,TlBr^3,4HO$. — Nicklès l'a préparé comme le sel double d'ammonium en cristaux tabulaires isomorphes de ce dernier, inaltérables à l'air, fusibles à 100 degrés.

Bromure sesquipotassique, $3KBr,2TlBr^3,6HO$. — On fait digérer du protobromure de thallium avec de l'eau bromée ; la liqueur incolore obtenue, mélangée de bromure de sodium, donne le sel double en cristaux un peu jaunâtres, paraissant dérivés du système régulier (cubes, octaèdres, dodécaèdres). Les faces ne sont pas assez brillantes pour permettre des mesures d'angles.

		Calculé.	Rammelsberg.
3 K	= 117	9,00	9,13
2 Tl	= 408	31,41	31,67
9 Br	= 720	55,43	54,80
6 HO	= 54	4,16	»
»	1299	100,00	»

(Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, 1872, CXLVI, 599).

IODURES DE THALLIUM.

Le thallium donne avec l'iode un protoiodure TlI, bien défini.
Il paraît former plusieurs autres combinaisons plus iodées, qui seraient :

$$Tl^7I^9,$$
$$Tl^2I^3,$$
$$TlI^3.$$

Ce dernier iodure, qui n'est guère connu à l'état de liberté, donne avec plusieurs iodures des sels doubles bien caractérisés. Nous décrirons :

$$AzH^4I,TlI^3,$$
$$KI,TlI^3,$$
$$3KI,2TlI^3,6HO.$$

Jœrgensen a obtenu l'iodure double ammoniacal :

$$2AzH^3,CuI,TlI^3,$$

qui sera étudié ultérieurement.

PROTOIODURE DE THALLIUM.

$$TlI = 331.$$

Préparation. — On le prépare en ajoutant de l'iodure de potassium à la solution d'un sel thalleux. Il se forme immédiatement un précipité jaune, de nuance variable, selon les conditions de précipitation. Si les liqueurs sont étendues, il est en général jaune-citron ; les liqueurs chaudes et concentrées le donnent orangé ; quelquefois il est jaune verdâtre. Mais d'ordinaire la couleur repasse en quelques heures au jaune-citron.

Ces variétés de coloration ne sont pas accidentelles ; elles se rattachent à l'existence de plusieurs modifications allotropiques de l'iodure de thallium ; il paraît en exister trois bien distinctes :

Iodure jaune-citron,
Iodure rouge,
Iodure vert,

ces deux derniers se transformant au bout d'un temps plus ou moins long en iodure jaune.

La variété *rouge* se forme quand on élève la température ; l'iodure jaune chauffé, devient rouge écarlate à 190 degrés, puis fond en un liquide rouge

foncé, qui se prend par refroidissement en une masse cristalline rouge (Hebberling).

L'iodure de thallium se dissout en petite quantité dans la potasse bouillante; la solution refroidie abandonne des paillettes miroitantes d'iodure rouge (Willm). De même, il se dépose d'une solution chaude d'acétate de potasse en petits cubes et cubo-octaèdres réguliers, de couleur orangée (Werther).

Tous ces iodures rouges redeviennent jaunes au bout de quelques heures. Cette transformation, qui s'effectue sans doute avec dégagement de chaleur, est très comparable à celle de l'iodure rouge de mercure en iodure jaune.

La variété *verte* s'obtient principalement sous l'influence de la lumière solaire; l'iodure jaune récemment précipité, exposé aux rayons du soleil, devient peu à peu d'un beau vert, en prenant l'aspect d'une poudre cristalline, un peu plus soluble que l'iodure jaune dans l'eau chaude, qui l'abandonne par refroidissement en cristaux microscopiques verts très réfringents. La transformation est moins rapide avec l'iodure jaune desséché.

L'iodure vert, abandonné à lui-même, passe au bout de quelque temps à l'état d'iodure *jaune;* cette métamorphose est rapide quand on le fait bouillir avec de l'eau iodée ou chargée d'iodure de potassium, mais non avec de l'eau pure.

Chauffé assez fortement, il devient *rouge* (Knösel, *Deutsche Chem. Gesell.*, 1874, 576 et 893).

La composition de ces divers iodures est TlI.

		Calculé.	Werther.
Tl............	= 204	61,63	»
I.............	= 127	38,37	38,32
TlI...........	= 331	100,00	»

Propriétés. — Ainsi qu'on l'a vu plus haut, l'iodure de thallium (1) chauffé, rougit vers 190 degrés, puis fond en un liquide rouge foncé. A une température plus élevée, il se sublime difficilement en cristaux ténus rouges translucides, qui redeviennent ensuite jaunes et opaques. D'après Crookes, cette sublimation donnerait lieu à une dissociation de l'iodure.

Le poids spécifique de l'iodure fondu est (Lamy):

7,056.

L'iodure de thallium est peu soluble dans l'eau; les nombres trouvés par les divers observateurs sont peu concordants, ce qui tient sans doute au défaut de pureté de l'eau ou de l'iodure employés pour faire cette mesure.

1 partie de sel se dissout dans:

(1) *Jaune*, c'est l'iodure normal.

	(Werther).		(Crookes).	(Lamy).	(Hebberling).
	—		—	—	—
A 13°,5.........	20000	parties d'eau	»	»	»
15°..........	»	—	4450	»	»
16°..........	»	—	»	16000	11680
19°,4.........	14650	—	»	»	»
20°..........	11950	—	»	»	»
23°..........	10000	—	»	»	»
45°..........	5400	—	»	»	»
100°..........	»	—	840	»	800

Il est encore moins soluble dans une solution d'iodure de potassium, et dans l'acide acétique.

L'alcool ne dissout que de faibles traces d'iodure ; une partie de ce dernier se dissout :

A 13° 5 dans 56330 parties d'alcool à 85 degrés (Werther),
19° — 18934 — 98 — (Hebberling).

La chaleur de formation de l'iodure de thallium a été évaluée par Thomsen :

$$Tl + I = TlI \textit{ solide},$$

dégage (iode gazeux)......... $+ 30^{Cal},2$,
— (iode solide).......... $+ 35^{Cal},6$,

par équivalent d'iodure formé. Ce nombre est supérieur à celui d'oxydation du thallium ; aussi l'oxygène ne déplace pas l'iode de l'iodure. La formation d'iodure à partir de l'oxyde et de l'iode peut au contraire être effectuée.

D'après Hebberling, les acides sulfurique et chlorhydrique étendus, ainsi que les alcalis étendus, sont sans action sur l'iodure de thallium. Mais l'acide nitrique étendu et chaud l'attaque avec mise en liberté d'iode ; l'action commence à froid, si l'acide est concentré.

Le chlore et l'eau régale le dissolvent sans élimination d'iode ; il se forme peut-être un chloro-iodure de thallium (Willm).

Fondu avec du cyanure de potassium, il fournit du thallium pur (Werther).

IODURES SUPÉRIEURS DE THALLIUM.

Préparation. — Quand on essaye de produire un iodure supérieur de thallium, on obtient en général une matière noirâtre, de composition assez difficile à préciser, qui paraît dès la température ordinaire en état de dissociation. Chaque chimiste a donné pour ce composé une formule différente.

1° En traitant le thallium métallique par un excès de solution d'iode dans l'éther, Nicklès a obtenu une liqueur brune, qui laisse peu à peu déposer des aiguilles brunes ; l'auteur les a considérées comme formées par le tri-iodure TlI^3 (*Journ. de pharm.* [4], I, 25).

2° L'action de l'iode sur le proto-iodure de thallium a été essayée.

D'après Jœrgensen, en évaporant à 70 degrés une solution de proto-iodure dans l'acide iodhydrique chargé d'iode, on forme des cristaux microscopiques bruns, qui seraient Tl^7I^9.

Le même chimiste a obtenu un résultat identique en faisant digérer le proto-iodure avec une solution éthérée d'iode (*Journ. für prakt. Chem.*, N. F., VI, 82).

Knösel, en chauffant longtemps l'iodure jaune avec un excès d'eau iodée, a préparé des aiguilles noires brillantes, auxquelles il a attribué la formule Tl^2I^3 (*loc. cit.*).

3° Quand on ajoute de l'iodure de potassium à la solution d'un sel de peroxyde thallique, on précipite une poudre noire, qui, d'après Werther, ne serait qu'un simple mélange de proto-iodure et d'iode libre ; à l'ébullition, elle dégage de l'iode, laissant de l'iodure jaune.

Willm l'a considérée comme un tri-iodure instable.

En opérant de même sur un sel de peroxyde, en solution très étendue, additionnée d'ammoniaque et d'acide tartrique, Jœrgensen a obtenu un précipité brillant nettement cristallin, qui serait encore Tl^7I^9.

Periodure de Jœrgensen, Tl^7I^9. — Ce sont des cristaux noirâtres microscopiques, tout à fait opaques, paraissant constitués par des tables rhombiques de 80°,30'.

Voici l'analyse donnée par l'auteur :

		Calculé.	Trouvé (moyenne).
7 Tl........ ..	= 1428	55,54	55,2
9 I............	= 1143	44,46	45,0
Tl^7I^9..........	= 2571	100,00	100,2

La chaleur le détruit facilement en iode libre et iodure jaune ; la décomposition est totale à 110 degrés.

L'alcool bouillant le détruit en dissolvant l'iode et laissant le proto-iodure ; il en est de même de l'iodure de potassium en excès.

Sesqui-iodure de Knösel, Tl^2I^3. — Ce sont de petites aiguilles noires brillantes, qui peuvent recristalliser sans trop se détruire, dans l'eau iodée bouillante.

Voici l'analyse de ce composé (moyenne de trois expériences) :

		Calculé.	Knösel.
2 Tl.........	= 408	51,71	54,23
3 I............	= 381	48,29	»
Tl^2I^3.........	= 789	100,00	»

Ces cristaux dégagent de l'iode dès la température ordinaire, et se détruisent rapidement quand on les chauffe. Ils se dissolvent un peu dans l'alcool froid, d'où les reprécipite l'addition d'eau. L'alcool bouillant les détruit.

Periodure de Nicklès, TlI^3 (?). — Ce seraient des aiguilles brunes du système orthorhombique, formées par les faces en zone g^1 et e^1, surmontées par les biseaux m.

$m : m$..........	=	79° 45′
$m : g^1$..........	=	140° 38′
$e^1 : g^1$..........	=	160° 35′

Ils seraient très solubles dans l'éther. Ils se détruisent à froid en perdant de l'iode et se transformant en iodure jaune, sans perdre la forme cristalline.

IODURE DOUBLE THALLIQUE D'AMMONIUM.

$AzH^4I,TlI^3 = 730.$

Nicklès décrit ce sel double, sous forme de tables rouges, analogues au bromure thallique d'ammonium (de forme tabulaire).

Il se détruit partiellement au contact de l'eau avec mise en liberté d'iode. Chauffé à 100 degrés, il noircit et perd 2 équivalents d'iode, soit 34 pour 100 (calculé, 34,7) ; il reste une matière jaune (*Journ. de pharm.* [4], I, 32).

IODURES DOUBLES THALLIQUES DE POTASSIUM.

Iodure monopotassique, KI,TlI^3. — On fait bouillir du proto-iodure de thallium avec une dissolution alcoolique d'iode et d'iodure de potassium (contenant I^2 pour KI). Quand tout l'iodure thalleux est dissous, on soumet la liqueur à l'évaporation ; il se dépose de gros cristaux cubiques, presque noirs, d'un rouge grenat par transparence, qui contiennent KI,TlI^3, sans eau de cristallisation.

			Calculé.	Willm.
KI...........	=	166	22,11	»
Tl...........	=	331	44,07	43.68
2I...........	=	254	33,82	34,95
$KTlI^4$........	=	751	100,00	»

Leur poussière est rouge de cinabre. On peut les faire recristalliser dans l'alcool.

Ils sont inaltérables à froid dans l'air sec. L'eau les détruit en mettant en liberté de l'iode et de l'iodure thalleux. La même altération se produit lentement dans l'air humide.

Vers 50 à 60 degrés, ils commencent à se détruire, la décomposition est

rapide et totale à 100 degrés : il se dégage de l'iode, et il reste un mélange d'iodure de potassium et d'iodure jaune thalleux (Willm, *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 45).

Iodure sesquipotassique, $3KI,2TlI^3,6HO$. — Ce composé a été préparé par Rammelsberg au moyen de l'iodure de thallium et d'une solution aqueuse iodurée d'iodure de potassium.

		Calculé.	Rammelsberg.
3 K...........	= 117	6,79	7,42
2 Tl...........	= 408	23,70	23,23
9 I...........	= 1143	66,38	65,40
6 HO..........	= 54	37,13	»
»	1722	100,00	»

Ce sont de beaux cristaux cubiques et octaédriques, noirs, très brillants, rouges par transparence, donnant une poussière rouge. Ils sont solubles dans l'alcool.

La chaleur les détruit. L'eau les décompose partiellement avec élimination d'iode et d'iodure thalleux (*Ann. de Pogg.*, 1872, CXLVI, 600).

FLUORURES DE THALLIUM.

Le thallium donne un protofluorure bien défini, qui est connu anhydre et hydraté :

$$TlFl,$$
$$TlFl,HO.$$

Le protofluorure donne quelques fluorures doubles. Nous décrirons le fluorhydrate de fluorure :

$$TlFl,HFl,$$

et le fluorure double de thallium et de silicium :

$$TlFl,SiFl^2.$$

Il paraît exister aussi un trifluorure de thallium, comparable au trichlorure.

PROTOFLUORURE DE THALLIUM ANHYDRE.

TlFl = 223.

Préparation. — 1° On dissout à saturation du carbonate de thallium dans l'acide fluorhydrique aqueux, puis on évapore à siccité pour éliminer l'excès d'acide, et on reprend par l'eau. La solution abandonnée à l'évaporation spontanée donne des cristaux incolores très brillants, qui sont le fluorure anhydre (Buchner, *Journ. für prakt. Chem.*, XCVI, 404).

2° Kuhlmann fils a préparé le fluorure anhydre en chauffant l'hydrate dans un courant de gaz fluorhydrique sec : le sel forme un sublimé cristallin blanc d'un bel éclat (*Comptes rendus*, LVIII, 1037).

Voici l'analyse du fluorure de Buchner :

		Calculé.	Trouvé.
Tl...........	= 204	91,47	91,42
Fl............	= 19	8,53	8,56
TlFl..........	= 223	100,00	99,98

Propriétés. — Ce sont des octaèdres réguliers et des cubo-octaèdres, inaltérables à l'air : ils noircissent promptement à la lumière solaire.

Une partie du sel se dissout dans 1g,25 d'eau froide à 15 degrés, et dans une moindre quantité d'eau bouillante. Il est peu soluble dans l'alcool. La solution a une réaction alcaline.

Quand on le chauffe, il fond et se sublime partiellement.

PROTOFLUORURE DE THALLIUM HYDRATÉ.

TlFl,HO = 232.

On évapore dans une capsule de platine la solution obtenue en saturant l'acide fluorhydrique d'oxyde ou de carbonate thalleux : par refroidissement la liqueur abandonne des cristaux incolores formés de tables hexagonales qui dérivent du système clinorhombique. Ils paraissent contenir un équivalent d'eau.

Ce composé est déliquescent et attaque fortement le verre. Chauffé sur une lame de platine, il perd de l'eau en même temps que de l'acide fluorhydrique (à 100 degrés la perte atteint 5,3 pour 100, calculée pour HO : 3,88 pour 100) ; il fond et se volatilise partiellement (Kuhlmann, Willm).

FLUORHYDRATE DE FLUORURE DE THALLIUM.

$TlFl,HFl = 243.$

Il se forme quand on évapore à froid sur l'acide sulfurique la dissolution de fluorure thalleux dans l'acide fluorhydrique. Ce sont des cubo-octaèdres incolores très brillants inaltérables à l'air, qui contiennent TlFl,HFl.

		Calculé.	Buchner.
Tl........	= 204	83,95	83,92
Fl^2........	= 38	15,64	»
H.............	= 1	0,41	»
$TlHFl^2$.........	= 243	100,00	»

Il ne s'altère pas encore à 100 degrés. A une température plus élevée, il se décompose en acide fluorhydrique et fluorure thalleux.

Il se dissout dans son poids d'eau : ses solutions ont une réaction acide (Buchner, *loc. cit.*).

FLUORURE DOUBLE DE THALLIUM ET DE SILICIUM.

$TlFl,SiFl^2 = 275$
$SiFl^6Tl^2 = 550$

On dissout du carbonate de thallium dans l'acide hydrofluosilicique : la liqueur évaporée à chaud ou à froid, donne des octaèdres réguliers incolores, souvent aplatis en forme de tablettes hexagonales (Werther). Leur formule est, d'après ce chimiste, $TlFl,SiFl^2$. Kuhlmann fils leur attribue 2 HO.

		Calculé.	Werther.
Tl.............	= 204	74,18	73,60
Si.............	= 14	5,09	4,77
3 Fl...........	= 57	20,73	»
$TlSiFl^3$.........	= 275	100,00	»

Le fluorure double de thallium et de silicium est très soluble dans l'eau. La liqueur obtenue possède une réaction acide; elle peut facilement recristalliser.

D'après Kuhlmann, il est volatil sans décomposition.

L'ammoniaque précipite de sa dissolution une masse floconneuse qui devient bientôt cristalline.

PERFLUORURE DE THALLIUM.

On peut considérer comme tel le précipité obtenu en ajoutant de l'acide fluorhydrique à une solution d'azotate de peroxyde de thallium.

La même substance s'obtient par la digestion du peroxyde de thallium avec l'acide fluorhydrique. C'est une matière vert-olive foncé, insoluble dans l'eau même bouillante et dans l'acide chlorhydrique froid Chauffée, elle brunit, puis fond en une masse orangée qui blanchit au refroidissement. Chauffée plus fort, elle se volatilise (Willm).

PHOSPHURE DE THALLIUM.

On ne connaît pas de combinaison définie du phosphore avec le thallium. Les divers essais de préparation directe ou indirecte d'un phosphure n'ont donné que de faibles quantités d'une matière noirâtre mal caractérisée, dont la composition n'a pas été établie. Nous allons les passer rapidement en revue.

L'union directe du phosphore et du thallium est difficile. Carstanjen n'a pu la réaliser, ni en chauffant ensemble les deux substances en vase clos ou dans un courant d'acide carbonique, ni en projetant de petits fragments de phosphore sur la surface du métal fondu. Pourtant dans ces conditions le phosphure paraît se produire à la surface en une couche noirâtre très mince (Flemming, *Zeitschrift f. Chem.*, 1869, 292).

Le phosphore est sans action sur les sels de protoxyde de thallium. Dans les solutions de protoxyde, le phosphore se recouvre d'un enduit noir, qui n'est peut-être que du thallium métallique : ces mêmes solutions chauffées en tubes scellés avec du phosphore produisent une matière noire, en même temps que quelques petits cristaux blanchâtres ; il se forme en même temps un peu d'hydrogène phosphoré et de l'acide phosphoreux (Flemming).

D'après Crookes, quand on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une solution ammoniacale de sulfate thalleux, on précipite du phosphure de thallium, poudre noire inaltérable à l'air.

Carstanjen n'a pas obtenu de phosphure en calcinant un mélange de charbon et de phosphate tribasique de thallium. L'action réductrice de l'hydrogène ne donne pas un résultat bien meilleur.

ARSÉNIURE DE THALLIUM.

$TlAs = 279$.

Carstanjen l'a préparé en fondant ensemble équivalents égaux des deux corps. C'est une masse cristalline, d'une faible dureté : on peut aisément la

couper au couteau. Les cassures fraîches sont d'un blanc d'argent très brillant, mais elles se ternissent à l'air, en devenant jaunes, puis bleues.

L'acide sulfurique étendu l'attaque en dégageant beaucoup d'hydrogène arsénié; il reste en même temps une poudre noirâtre formée d'arsenic ou d'arséniure solide d'hydrogène.

HYDRURE DE THALLIUM.

Herapath a admis la possibilité de l'existence d'un hydrure de thallium, brûlant avec une flamme verte caractéristique (*Pharm. J. Trans.*, IV, 302).

Crookes ne croit pas à ce composé, que l'on n'obtient pas en attaquant par les acides l'alliage de thallium et de zinc. Quand on fait passer de l'hydrogène sur du thallium chauffé au rouge, ce gaz brûle ensuite avec une belle flamme verte et dépose sur les corps froids une couche pulvérulente et miroitante de matière brune; mais cette propriété doit sans doute être attribuée à un phénomène d'entraînement mécanique du métal, plutôt qu'à une combinaison réelle.

ALLIAGES DE THALLIUM.

Le thallium s'unit facilement à la plupart des métaux.

Les alliages produits sont en général très altérables à l'air et attaquables par l'acide sulfurique étendu.

L'alliage SnTl se conserve sans altération à l'air.

La plupart sont mous et se laissent couper au couteau; cependant l'alliage de 4 parties de thallium et 1 partie d'antimoine est plus dur que celui des caractères d'imprimerie: les alliages mixtes du thallium et du bismuth avec le plomb, avec l'étain ou le cadmium sont durs et cassants.

Nous allons décrire successivement les alliages formés avec le potassium, le sodium, le magnésium, l'aluminium, le zinc, le cadmium. Les alliages avec l'antimoine (Lamy, *Leçons à la Soc. chim.*, IV, 248), avec le bismuth, le plomb, le cuivre, l'étain (Carstanjen), avec le mercure (Regnault) seront étudiés ultérieurement à la suite du métal correspondant.

ALLIAGE DE THALLIUM ET DE POTASSIUM.

$TlK = 243.$

Les deux métaux chauffés à équivalents égaux, s'unissent avec une légère incandescence. On obtient un alliage cristallin d'un blanc d'argent brillant, qui attire fortement l'humidité de l'air, et se transforme en une lessive très caustique et très corrosive.

Il décompose l'eau avec violence. Quand on le conserve sous l'huile de naphte, il s'altère promptement, et l'huile se colore en brun foncé (Carstanjen, *Journ. f. prakt. Chem.*, CII, 278).

ALLIAGE DE THALLIUM ET DE SODIUM.

TlNa = 227.

On fond ensemble dans un creuset couvert équivalents égaux des deux métaux : l'union se produit sans incandescence (Carstanjen).

L'alliage qui ressemble à celui de potassium, est blanc, cristallin. A l'air il se transforme très vite en une lessive caustique et corrosive. Il décompose vivement l'eau, en dégageant de l'hydrogène qui s'enflamme parfois spontanément en une flamme jaune, sans doute à cause de la présence de sodium non combiné.

Il se conserve sans altération dans l'huile de naphte.

ALLIAGES DE THALLIUM ET DE MAGNÉSIUM.

Le thallium et le magnésium fondus ensemble s'unissent en toutes proportions : les alliages formés sont plus malléables et plus ductiles que le magnésium.

Leur oxydabilité varie beaucoup avec leur composition : l'alliage contenant 5 pour 100 de thallium est très peu altérable ; les alliages plus riches en thallium s'oxydent plus aisément à l'air : l'alliage à parties égales ne tarde pas à prendre une couleur gris sale, en se recouvrant d'hydrate d'oxyde thalleux humide et caustique.

Ils brûlent tous moins bien que le magnésium, avec une flamme qui est très blanche, même pour l'alliage à parties égales : il se dégage des fumées noires de protoxyde de thallium, et il reste un squelette de magnésie (Carstanjen, S. Mellor, *Chem. News*, XV, 245).

ALLIAGE DE THALLIUM ET D'ALUMINIUM.

TlAl = 218.

On fond au rouge blanc équivalents égaux des deux métaux sous une couche de borax.

L'alliage est non cristallin et plus mou que le thallium. Il ne s'enflamme pas quand on le chauffe, mais il s'oxyde peu à peu en donnant une matière brune, formée d'alumine et de peroxyde de thallium.

L'acide sulfurique étendu ne l'attaque qu'avec difficulté (Carstanjen).

ALLIAGE DE THALLIUM ET DE ZINC.

$TlZn = 236,6.$

L'alliage obtenu en fondant équivalents égaux des deux métaux, est mou comme le thallium. Il paraît cristallin, car, lorsqu'on le ploie, il fait entendre un cri semblable à celui de l'étain.

Il fond au-dessus de 360 degrés. L'acide sulfurique étendu l'attaque avec facilité (Carstanjen).

ALLIAGE DE THALLIUM ET DE CADMIUM.

$TlCd = 260.$

On fond équivalents égaux des deux métaux. L'alliage obtenu est blanc d'argent, grenu, cristallin, plus dur que celui de zinc. Il se dissout assez facilement dans l'acide sulfurique étendu. Il fond à 184 degrés (Carstanjen).

BIBLIOGRAPHIE

OXYDES DE THALLIUM.

BIRNBAUM. — Peroxyde hydraté. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXVIII, 133.
BÖTTGER. — Peroxyde. *Journ. für prakt. Chem.*, XC, 27.
CARSTANJEN. — Peroxyde, acide thallique. *Journ. für prakt. Chem.*, CII, 55.
ERDMANN. — Action du curcuma sur le protoxyde. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXIX, 381.
FLEMMING. — Oxydes *Jenaer Zeitsch.*, IV, 33. — *Jahresber.*, 1868, 251.
LAMY. — Oxydes. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVII, 392). — Alcool thallique. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVII, 392, et [4], III, 373.
SCHŒNBEIN. — Peroxyde, sesquioxyde. *Journ. für prakt. Chem.*, XCIII, 35.
STRECKER. — Peroxyde. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXV, 207.
WELTZIEN. — Oxydes. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXVIII, 129.
WILLM. — Peroxyde. *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 28.
WŒHLER. — Peroxyde noir. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXLVI, 263.

SULFURES ET SÉLÉNIURE DE THALLIUM.

CARSTANJEN. — Sulfures, séléniure. *Journ. für prakt. Chem.*, CII, 65.
GUNNING. — Arséniosulfure. *Arch. néerl.*, III, 86. — *Bull. Soc. Chim.* [2], X, 359.
HEBBERLING. — Sulfure. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIV, 11.
FR. KUHLMANN. — Séléniure. *Bull. Soc. Chim.* [2], I, 330.
LAMY. — Sulfure, séléniure. *Locis citatis.*
SCHNEIDER. — Sulfures doubles alcalins. *Journ. für prakt. Chem.*, CX, 168. — *Ann. de Pogg.*, CXXXIX, 661. — *Bull. Soc. Chim.* [2], XIV, 207.

CHLORURES, BROMURES, IODURES, FLUORURES DE THALLIUM.

BUCHNER. — Fluorures. *Wien. Akad. Ber.*, LII [2], 644. — *Journ. für prakt. Chem.*, XCVI, 404.
COSSA. — Action de l'aluminium sur le chlorure. *Nuovo Cimento* [2], III, 75.
CROOKES et CHURCH — Sesquichlorure. *Chem. News*, VIII, I.
HEBBERLING. — Chlorures, iodures. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIV, 11.
KNÖSEL. — Iodures. *Deutsche Chem. Ges.*, 1874, 576 et 893.
FR. KUHLMANN. — Fluorures. *Comptes rendus*, LVIII, 1037. — Chloroplatinate thalleux. *Bull. Soc. Chim.*, 1864 [2], I, 330.
JŒRGENSEN. — Periodures. *Journ. für prakt. Chem.* (N. F.), VI, 82.
NICKLÈS. — Éther chlorothallique. *Comptes rendus*, LVIII, 537. — Periodure. *Journ. de Pharm.* [4], I, 25.
RAMMELSBERG. — Chlorures, bromure. *Ann. de Pogg.*, CXLVI. 597, et (N. F.), XVI, 709.
H.-E. ROSCOE. — Densité de vapeur du chlorure thalleux. *Deutsche Chem. Ges.*, 1878, 1196.
WERTHER. — Chlorures. *Journ. für prakt. Chem.*, XCI, 385.
WILLM. — Chlorures, bromures. *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 28.

PHOSPHURE, HYDRURE ET ALLIAGES DE THALLIUM.

CARSTANJEN. — Phosphure, arséniures, alliages. *Journ. für prakt. Chem.*, CII.
FLEMMING. — Phosphure. *Zeitsch. für Chem.* 1869, 292. — *Bull. Soc. Chim.*, X, 235.
HERAPATH. — Hydrure. *Pharm. J. Trans.*, IV, 302.
LAMY. — Alliages. *Leçon prof. à la Soc. chim.*, IV, 248.
MELLOR. — Alliage de magnésium. *Chem. News.*, XV, 245.
REGNAULT. — Amalgame. *Comptes rendus*, LXIV, 611.

SELS DE PROTOXYDE DE THALLIUM

Le protoxyde de thallium donne avec les acides des sels fort bien définis, dont nous allons indiquer les caractères généraux, avant de faire la monographie de chacun d'eux.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Les sels de protoxyde de thallium ou sels *thalleux* sont incolores, lorsque l'acide n'est pas coloré. Un grand nombre sont solubles dans l'eau : quelques-uns cependant, le chlorure, le bromure, l'iodure, le periodate, le phosphate tribasique, le chromate, sont à peu près insolubles.

Beaucoup d'entre eux sont isomorphes des sels de potassium et d'ammonium (voy. *Propriétés chimiques* du métal, p. 336).

Leurs solutions soumises à l'électrolyse fournissent au pôle négatif un dépôt de thallium métallique : la lame de platine du pôle positif se recouvre fréquemment d'un dépôt de protoxyde brun, notamment dans l'électrolyse du sulfate (Crookes).

Les sels thalleux, volatilisés dans une flamme pâle, la colorent en vert intense, mais de courte durée.

Pour le *spectre* du thallium, voy. les *Propriétés physiques* du thallium, p. 333.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Conditions générales de formation. — Le protoxyde de thallium est une base puissante, qui agit sur les acides à la manière des bases alcalines. Les chaleurs de formation des sels dissous sont à peu près les mêmes que pour la potasse ou la soude. D'après les évaluations de Thomsen (*Journ. f. prakt. Chem.*, 1875, XII, p. 105) :

	Cal.
TlO *dissous* + SO^3 *dissous* = $TlSO^4$ *dissous* dégage.....	+ 15,5
TlO *dissous* + HCl *dissous* = TlCl *dissous*............	+ 13,7
TlO *dissous* + AzO^5 *dissous* = $TlAzO^6$ *dissous*...........	+ 13,7

Les sels thalleux sont donc très stables et par suite ne subissent de la part de l'eau aucune décomposition notable.

Caractères des dissolutions thalleuses. — La *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque* et leurs *carbonates* ne précipitent pas les sels thalleux étendus.

L'*hydrogène sulfuré* ne donne aucun précipité dans les solutions acidulées par un acide fort. Les solutions neutres des sels thalleux à acide fort sont partiellement précipitées : la précipitation est totale, pour les dissolutions alcalines, et pour les solutions neutres d'acétate ou de carbonate thalleux. Le précipité est du sulfure noir, qui se rassemble difficilement : il est un peu soluble dans la solution d'acide sulfhydrique, insoluble dans les alcalis, dans les carbonates alcalins, dans les sulfures alcalins, dans le cyanure de potassium; il se dissout aisément dans l'acide azotique.

Les *monosulfures alcalins* précipitent totalement le thallium en sulfure noir, insoluble dans un excès du précipitant.

Le sulfhydrate d'ammoniaque *jaune* donne avec les sels étendus d'abord une coloration rouge brun intense : en ajoutant un excès du réactif ou en chauffant, on forme un précipité rouge brun, qui devient successivement brun foncé et noir, et qui passe aisément au travers des filtres.

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures alcalins* donnent dans les solutions pas trop étendues des sels thalleux, un précipité blanc caillebotté, assez soluble dans l'eau bouillante, qui devient lentement violet à la lumière solaire. Il est peu soluble dans l'ammoniaque.

L'*acide bromhydrique* et les *bromures alcalins* donnent un précipité blanc semblable au chlorure.

L'*acide iodhydrique* et les *iodures alcalins* donnent dans les solutions même très étendues un précipité jaune orangé, qui devient jaune-citron (1). Il est insoluble dans un excès d'iodure de potassium.

Le *chlorure de platine* donne même dans les solutions très étendues un précipité jaune pâle de chloroplatinate thalleux.

Le *cyanure de potassium* donne dans les liqueurs concentrées du cyanure thalleux blanc cristallin, qui se redissout dans un excès de réactif.

Le *ferrocyanure* et le *ferricyanure de potassium* ne précipitent pas les sels thalleux étendus.

Le *sulfocyanure de potassium* fournit un précipité cristallin blanc, soluble dans l'eau bouillante.

Le *phosphate de soude* ne produit rien dans les liqueurs acides, mais il donne dans les solutions alcalines un précipité blanc cristallin de phosphate thalleux tribasique.

(1) Le précipité est encore très sensible dans une liqueur qui contient par litre 1 gramme de thallium (Hebberling)

Le *chromate neutre de potasse* donne un précipité jaune, presque insoluble dans l'eau, un peu soluble dans les acides chauds.

Le *bichromate de potasse* donne un précipité rouge de bichromate thalleux, un peu soluble dans l'eau.

Le *permanganate de potasse* se décolore par suroxydation du thallium : il se précipite en général un mélange brun de peroxydes de manganèse et de thallium.

L'*acide oxalique* en excès ne donne pas de précipité.

L'*oxalate d'ammoniaque* donne dans les liqueurs neutres un précipité blanc cristallin, soluble dans beaucoup d'eau.

Le *sucre de lait* précipite du thallium spongieux dans les solutions alcalines (Strecker, *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXV, 207).

Il en est de même du *chlorure stanneux* à l'ébullition.

Le *zinc* précipite le thallium en paillettes cristallines semblables à celles de plomb.

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES.

Les sels de protoxyde de thallium sont très vénéneux.

Lamy a constaté que 0gr,1 de sulfate thalleux suffit pour tuer un jeune chien en quarante heures (*Comptes rendus*, LVII, 442).

D'après Paulet, le thallium est plus toxique que le plomb : ingéré à faible dose, il cause la mort au bout de quelques jours, en produisant un ralentissement dans la respiration. 1 gramme de carbonate de thallium tue un lapin en quelques heures (*Comptes rendus*, LVII, 494).

Grandeau a vérifié cette toxicité dans des conditions semblables.

SULFATES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

On a décrit deux sulfates thalleux. L'un, très bien cristallisé, est :

$$TlO,SO^3,$$

analogue au sulfate neutre de potasse, dont il est isomorphe; il est anhydre comme ce dernier.

L'autre est le sulfate acide :

$$TlO,HO,S^2O^6.$$

Le sulfate neutre de thallium donne avec les sulfates métalliques des sels doubles tout à fait semblables aux sels doubles potassiques : ce sont encore de beaux exemples d'isomorphisme.

Ainsi avec les protoxydes de la série magnésienne, il forme les sels :

$$MgO,TlO,2SO^3,6HO,$$
$$ZnO,TlO,2SO^3,6HO,$$
$$NiO,TlO,2SO^3,6HO,$$
$$FeO,TlO,2SO^3,6HO,$$
$$CuO,TlO,2SO^3,6HO,$$

tous cristallisés en prismes clinorhombiques isomorphes des sels potassiques.

De même avec les sesquioxydes du groupe de l'alumine, le sulfate thalleux donne de vrais aluns caractérisés par leur forme dérivée du système cubique et les 24 équivalents d'eau de cristallisation :

$$Al^2O^3,TlO,4SO^3,24HO,$$
$$Fe^2O^3,TlO,4SO^3,24HO,$$
$$Cr^2O^3,TlO,4SO^3,24HO.$$

L'isomorphisme parfait avec les aluns potassiques se traduit par la possibilité d'obtenir des aluns mixtes thalleux-potassiques, par exemple :

$$(Al^2O^3)^{2/3},(Fe^2O^3)^{1/3},3SO^3 + (KO)^{3/4},(TlO)^{1/4},SO^3 + 24HO,$$

obtenu accidentellement par le lessivage chaud de quelques centaines de kilogrammes de résidus ferrugineux thallifères (Descloizeaux et Lamy, *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 315).

Lamy a obtenu également le sel :

$$TlO,3KO,4Al^2O^3,16SO^3,96HO,$$

toujours en octaèdres réguliers.

Nous décrirons également les sels doubles formés avec le cérium et le didyme :

$$Ce^2O^3,3TlO,6SO^3,$$
$$Di^2O^3,3TlO,6SO^3,$$
$$Ce^2O^3,TlO,4SO^3,2HO,$$
$$Di^2O^3,TlO,4SO^3,2HO.$$

Les mêmes sels existent pour la potasse.

Nous allons décrire successivement tous les sels qui se rapportent aux métaux antérieurement étudiés.

SULFATE NEUTRE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,SO^3 = 252$$
$$Tl^2SO^4 = 504$$

Préparation. — On prépare la dissolution du sulfate neutre thalleux en dissolvant le thallium dans l'acide sulfurique, ou bien en saturant cet acide d'oxyde ou de carbonate thalleux. On peut également décomposer le chlorure thalleux par l'acide sulfurique concentré.

La liqueur donne par l'évaporation de beaux cristaux incolores, qui à première vue semblent être des prismes clinorhombiques. Ils sont anhydres, comme le sulfate de potasse.

		Calculé.	Werther.	Hebberling.
TlO........	= 212	84,12	84,03	83,90
SO^3.........	= 40	15,88	15,88	15,85
$TlSO^4$......	= 252	100,00	99,91	99,75

Propriétés. — Les cristaux appartiennent au système orthorhombique.
Forme primitive :

$$a : b : c = 0,554 : 1 : 0,732 \quad \text{(Lang).}$$

Elle est très voisine de celle du sulfate de potasse :

$$a : b : c = 0,572 : 1 : 0,746 \quad \text{(Mitscherlich),}$$

et aussi du sulfate d'ammoniaque :

$$a : b : c = 0,564 : 1 : 0,731 \quad \text{(Mitscherlich).}$$

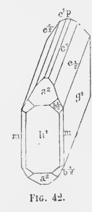


Fig. 42.

Faces observées (Descloizeaux, *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 313) :

$$m, h^1, g^1, p, a^2, e^1, e^{1/2}, b^{1/2} \quad \text{(fig. 42).}$$

Les faces a^2 ont en général de part et d'autre un développement inégal, d'où résulte l'aspect clinorhombique.

Angles principaux observés :

$m : m$	....	= 122° 10′	
$m : g^1$	....	= 118° 55′	⋆
$p : e^1$	....	= 143° 40′	⋆
$p : e^{1/2}$	....	= 124° 13′	
$p : a^2$	....	= 146° 20′	
$p : b^{1/2}$	....	= 123° 19′	

Les axes optiques, qui sont très écartés, sont orientés, non comme dans le sulfate de potasse, mais comme dans le sulfate d'ammoniaque.

La densité des cristaux est 6,6. Celle du sulfate fondu est 6,77 (Lamy). Schrœder a fait observer l'identité du volume atomique de ce sel et du sulfate ammonique ; ce volume est :

37,2, pour le sulfate thallique,
37,3, pour le sulfate ammonique

(*Deutsche Chem. Gesell.*, 1874, 676).

Le sulfate thalleux fond au rouge naissant sans se détruire, et se prend par refroidissement en un verre transparent. Au rouge vif il paraît se volatiliser lentement. Boussingault a trouvé que 0gr,321 de sulfate thalleux chauffés en creuset ouvert sur la lampe d'émailleur, se volatilisent complètement en vingt minutes (*Comptes rendus*, LXIV, 1159).

D'après Carstanjen, le sel chauffé fortement dans un courant d'air, se détruirait en dégageant de l'acide sulfureux et formant du peroxyde de thallium.

Le sulfate thalleux n'est pas très soluble dans l'eau ; 1 partie de sel se dissout :

A 15°	dans 21,1	parties d'eau	(Crookes),
18°	— 20,8	—	(Lamy),
62°	— 8,7	—	id.
100°	— 5,4	—	(Crookes),
101°,2	— 5,2	—	(Lamy).

La chaleur de dissolution est pour un équivalent $TlSO^4 = 252^{gr}$, égale à :

$$+ 4^{Cal},1$$ (Thomsen).

La solution est neutre aux réactifs colorés.

Le sulfate thalleux, chauffé dans un courant d'hydrogène, fond en un liquide clair qui ne tarde pas à noircir : la masse refroidie est un mélange de thallium, de sulfure et de sulfate indécomposé (Carstanjen).

SULFATE ACIDE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,HO,S^2O^6 = 301$$
$$TlHSO^4 = 301$$

En ajoutant une petite quantité d'eau à la dissolution du sulfate neutre thalleux dans l'acide sulfurique concentré, on obtient une poudre blanche amorphe de sulfate acide (Carstanjen).

Les solutions très acides de sulfate neutre, abandonnées à l'évaporation spontanée, déposent d'abord du sulfate neutre, puis quelques jours après du sulfate acide en prismes courts volumineux (Œttinger).

Voici l'analyse publiée par ce dernier chimiste ; les cristaux contiennent 6 équivalents d'eau de cristallisation.

		Calculé.	Œttinger.
HO...........	= 9	2,53	»
TlO..........	= 212	59,72	»
$2SO^3$.........	= 80	22,54	22,64
6HO..........	= 54	15,21	13,99
$TlHS^2O^8,6HO$...	= 355	100,00	»

D'après Carstanjen le sel (anhydre ?) fond tranquillement quand on le chauffe, puis dégage brusquement des vapeurs d'acide sulfurique, en se transformant en sel neutre.

SULFATE DOUBLE THALLEUX DE MAGNÉSIUM.

$$TlO,MgO,2SO^3,6HO = 366$$

Il se dépose dans l'évaporation spontanée du mélange des deux sels :

		Calculé.	Willm.
TlO...........	= 212	57,92	»
MgO...........	= 20	5,47	6,28
$2SO^3$..........	= 80	21,86	»
6HO..........	= 54	14,75	14,93
$TlMgS^2O^8,6HO$..	= 366	100,00	»

Les cristaux sont clinorhombiques, isomorphes des sels doubles potassique et ammonique.

Forme primitive :

$$a : b : c = 0,742 : 1 : 0,5.$$

Faces observées :

$$m,\ e^1,\ a^{1/2},\ g^1,\ p.$$

Angles principaux observés :

$$m : m \ldots\ldots\ldots\ldots = 109^\circ\ 6'$$
$$m : p \ldots\ldots\ldots\ldots = 103^\circ\ 18'$$
$$e^1 : p \ldots\ldots\ldots\ldots = 159^\circ\ 22'$$

(Werther, *Journ. f. prakt. Chem.*, XCII, 132).

Ce sel est assez soluble dans l'eau ; mais les solutions recristallisent difficilement et tendent à reformer les deux sels simples.

Il fond au-dessous du rouge.

SULFATE DOUBLE THALLEUX D'ALUMINIUM.

$$TlO,SO^3,Al^2O^3,3SO^3 + 24HO.$$

Ce sel, qui est l'*alun de thallium*, s'obtient facilement par l'évaporation du mélange des dissolutions (Lamy).

D'après Cossa, l'aluminium abandonné dans une solution de sulfate thalleux, donne au bout d'une dizaine de jours des octaèdres d'alun de thallium (*Nuovo Cimento* [2], III, 75).

Ce sont des octaèdres réguliers ou cubo-octaèdres très brillants.

SULFATES DOUBLES THALLEUX D'OXYDE CÉREUX.

1° $Ce^2O^3,3TlO,6SO^3$. — C'est un précipité grenu cristallin qu'on obtient en mélangeant les solutions des deux sulfates. Zschiesche lui attribue 3/2 HO (*Journ. für prakt. Chem.*, CVII, 98).

2° $Ce^2O^3,TlO,4SO^3,2HO$. — Ce sont des croûtes grenues cristallines, que l'on prépare en chauffant le mélange de sulfate thalleux étendu et de sulfate céreux en excès (Zschiesche). Les mêmes sels existent pour la potasse.

SULFATES DOUBLES THALLEUX DE DIDYME.

Zschiesche a obtenu, à partir du sulfate de didyme, deux sels doubles analogues à ceux qui précèdent.

Ce sont :

$$2(Di^2O^3,3TlO,6SO^3),3HO,$$
$$Di^2O^3,TlO,4SO^3,2HO.$$

SULFATE DOUBLE THALLEUX DE ZINC.

$TlO,ZnO,S^2O^6,6HO = 386,5.$

On obtient facilement ce sel double en évaporant le mélange des solutions des deux sulfates simples, pris à équivalents égaux (Willm), ou mieux avec un excès de sulfate de zinc (Werther).

Les cristaux se forment quelquefois sur les lames de zinc qui servent à décomposer une solution saturée de sulfate de thallium (Willm).

		Calculé.	Willm.
TlO...........	= 212	54,82	»
ZnO...........	= 40,5	10,54	11,04
$2SO^3$.........	= 80	20,68	21,60
6HO..........	= 54	13,96	13,44
$TlZnS^2O^8,6HO$..	= 386,5	100,00	»

Les cristaux sont incolores, très brillants, inaltérables à l'air. Ils dérivent d'un prisme clinorhombique. D'après Werther, la forme primitive est :

$$a : b : c = 0,741 : 1 : 0,496.$$

Elle est isomorphe des sels potassique et ammonique correspondants.

Descloizeaux (*loc. cit.*, p. 315) a observé les faces :

$$m,\ h^1,\ g^1,\ p,\ a^{1/2},\ e^1,\ d^{1/2},\ b^{1/2},$$

cette dernière étant assez rare (fig. 43).

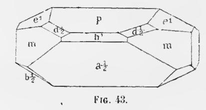


Fig. 43.

Angles principaux observés :

$m : m$..........	= 109° 17′	
$p : h^1$..........	= 106° 10′	⋆
$p : a^{1/2}$.........	= 115° 32′	⋆
$p : d^{1/2}$.........	= 145° 44′	⋆
$p : m$..........	= 103° 21′	
$m : a^{1/2}$........	= 127° 29′	

Les propriétés optiques ont été étudiées par Descloizeaux.

Le sel chauffé perd son eau à 120 degrés et fond au-dessus de 300 degrés.

HYPOSULFITE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$TlO,S^2O^2 + Aq.$

On l'obtient sous forme d'un précipité blanc cristallin en ajoutant de l'hyposulfite de soude à une solution concentrée d'un sel thalleux. Il est soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, d'où il recristallise en tables, sans doute isomorphes de l'hyposulfite potassique (Crookes, Hebberling, Werther).

HYPOSULFITE DOUBLE THALLEUX DE SODIUM.

$3(NaO,S^2O^2),2(TlO,S^2O^2),10\,HO.$

On dissout du chlorure thalleux dans une solution bouillante d'hyposulfite de soude. La liqueur dépose par refroidissement de longues aiguilles incolores d'un éclat soyeux, qu'on lave à l'eau froide. Elles contiennent 10 équivalents d'eau (Werther, *loc. cit.*).

		Calculé.	Werther.
$3NaS^2O^3$ .... =	237	28,00	28,43
$2TlS^2O^3$........ =	520	61,38	61,10
$10HO$.......... =	90	10,62	11,33
»	847	100,00	100,86

Le sel perd toute son eau à 100 degrés. Chauffé à l'abri de l'air, il donne du sulfate de soude, du sulfure de sodium, et du sulfure de thallium fondu très brillant.

HYPOSULFATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$TlO,S^2O^5 = 284$
$Tl^2S^2O^6 = 568$

Il se forme, d'après Werther, par l'évaporation de sa dissolution. Ce sont des tables brillantes très solubles, anhydres comme le sel potassique dont elles paraissent isomorphes; mais les cristaux sont hémiédres.

Chauffé légèrement, il dégage de l'acide sulfureux (trouvé pour 100 : 11,7; calculé : 11,3).

SÉLÉNIATES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

Le protoxyde de thallium donne avec l'acide sélénique deux séléniates comparables aux deux sulfates thalleux, le séléniate neutre :

$$TlO,SeO^3,$$

et le séléniate acide :

$$HO,TlO,Se^2O^6,6\,HO.$$

On a décrit aussi un séléniate double formé avec le zinc :

$$TlO,ZnO,Se^2O^6,6\,HO.$$

Tous ces séléniates sont isomorphes des sulfates correspondants.

SÉLÉNIATE NEUTRE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,SeO^3 = 275{,}8$$
$$Tl^2SeO^4 = 551{,}6$$

On le prépare en saturant de l'acide sélénique avec du carbonate thalleux.

On peut aussi dissoudre le thallium dans l'acide sélénique : il se dégage de l'hydrogène, et du sélénium se dépose, mais la liqueur ne contient pas de sélénite (Œttinger, *loc. cit.*).

La solution évaporée fournit de longues aiguilles blanches orthorhombiques, isomorphes du sulfate.

		Calculé.	Œttinger.
TlO	= 212	76,90	»
SeO^3	= 63,8	23,10	23,5
$TlSeO^4$	= 275,8	100,00	»

D'après von Lang (*Wien. Akad. Ber.*, LV [2], 415), les cristaux sont des prismes allongés à extrémités mal formées, qui doivent coïncider avec la zone prismatique du sulfate $e^{1/2}$, p. Les angles observés seraient :

$$e^{1/2} : e^{1/2} \ldots\ldots = 107^\circ\,48'$$
$$e^{1/2} : p \ldots\ldots = 126^\circ\,15'$$

Le même auteur a fait l'étude des propriétés optiques.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool et dans l'éther (Kuhlmann, *Bull. Soc. chim.* [2], I, 334).

SÉLÉNIATE ACIDE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$HTlO^2,Se^2O^6,6\,HO$.

D'après Œttinger, la solution concentrée chaude de séléniate neutre, fortement acidulée d'acide sélénique, donne par refroidissement parmi les cristaux de sel neutre, quelques cristaux de sel acide, reconnaissables à leur forme différente.

Il se déshydrate à 100 degrés (eau perdue pour 100, calculée : 13,75; trouvée : 13,04).

SÉLÉNIATE DOUBLE THALLEUX DE ZINC.

$ZnTlO^2,Se^2O^6,6\,HO = 434,1$
$Tl^2Zn(SeO^4)^2,6H^2O = 868,2$

Il se dépose pendant le refroidissement du mélange des solutions chaudes et concentrées des deux séléniates (Œttinger, Werther).

			Calculé.	Œttinger.
TlO	=	212	48,86	48,80
ZnO	=	40,5	9,34	»
$2\,SeO^3$	=	127,6	29,36	29,03
6 HO	=	54	12,44	11,90
$TlZnSe^2O^8,6HO$	=	434,1	100,00	»

Ce sont des cristaux clinorhombiques, qui sont, d'après Werther, isomorphes du sulfate double correspondant. Angles observés :

$m : m$ .... = 108° 48′
$p : m$ .... = 102° 50′
$p : e^1$ .... = 154° 9′

Ce sel est soluble dans l'eau, mais moins que le sulfate double.

SÉLÉNITES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

1° *Sélénite neutre*, $TlO,SeO^2 = 267,8$. — Sa solution s'obtient en oxydant le séléniure de thallium par l'acide nitrique, ou plus simplement en saturant l'acide sélénieux avec du carbonate thalleux.

Ce sont des paillettes micacées, qui fondent à une douce chaleur. Elles sont très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther. Leur solution possède une réaction alcaline.

2° *Sélénite acide*, $HTlO^2,Se^2O^4$. — Ce sont des cristaux encore plus solubles que le sel neutre : ils cristallisent bien de la solution aqueuse additionnée d'alcool (Kuhlmann, *loc. cit.*).

TELLURATE DE THALLIUM.

D'après F. W. Clarke (*Deutsche Chem. Gesell.*, 1878, 1507), le thallium n'est pas attaqué par l'acide tellurique concentré.

En ajoutant au nitrate thalleux du tellurate d'ammoniaque, on précipite du tellurate blanc, semblable au chlorure d'argent.

Séché à 100 degrés, il a une densité de 5,687 à 22 degrés.

Chauffé à 180 degrés, il devient jaune-paille en perdant 1,46 d'eau pour 100. Sa densité devient alors 6,742 à 16 degrés.

Au rouge, il fond et donne du tellurite, noir à chaud, qui se solidifie en un verre limpide jaune-citron.

CHLORATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,ClO^5 = 287,5$$
$$TlClO^3 = 287,5$$

On l'obtient en dissolvant le métal dans l'acide chlorique étendu; la liqueur évaporée à froid donne de longues aiguilles anhydres peu solubles (Crookes, *Chem. News*, VIII, 195).

On peut le préparer en ajoutant du chlorate de baryte à une solution de sulfate thalleux. Muyr a ainsi préparé de petits cristaux du sel.

La solution du chlorate thalleux jaunit quand on la chauffe, en dégageant des composés oxygénés du chlore : l'eau mère sirupeuse qui en provient, donne des cristaux incolores d'un sel qui est peut-être du chlorate de peroxyde de thallium :

$$TlO^3,ClO^5,2HO \quad (1),$$

car ils sont décomposés par l'eau ou par l'alcool en acide chlorique, et peroxyde brun qui se dépose (Crookes).

PERCHLORATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,ClO^7 = 303,5$$
$$TlClO^4 = 303,5$$

On dissout le thallium dans l'acide perchlorique, ou bien on ajoute du perchlorate de baryte à une solution de sulfate thalleux. La liqueur évaporée donne

(1) Peroxyde fourni pour 100, trouvé : 71,47 ; calculé : 70,92.

par refroidissement des cristaux incolores transparents de perchlorate anhydre.

Les cristaux sont isomorphes des perchlorates d'ammoniaque et de potasse. Ils dérivent d'un prisme orthorhombique :

$$a : b : c = 0{,}798 : 1 : 0{,}645.$$

Faces observées :

$$p,\ a^1,\ m.$$

La prédominance des bases p donne souvent l'aspect tabulaire. Les cristaux sont fréquemment allongés selon la zone prismatique a^1, p.

Angles observés ;

$$m : m \ldots\ldots\ldots = 102^\circ\ 50'$$
$$a^1 : a^1 \ldots\ldots\ldots = 102^\circ\ 6'$$

La densité à 15 degrés est 4,844.

Le sel, qui n'est pas déliquescent, se dissout dans 10 parties d'eau à 15 degrés, et dans 0 P,6 d'eau bouillante. Il est très peu soluble dans l'alcool.

Il se décompose seulement vers 350 degrés, noircit et finalement donne du chlorure thalleux (Roscoë, *Journ. of Chem. Soc.* [2], IV, 504).

BROMATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,BrO^5 = 332$$
$$TlBrO^3 = 332$$

En ajoutant du bromate de potasse à la solution de nitrate thalleux, on forme un précipité blanc de bromate thalleux anhydre (thallium pour 100, calculé : 61,45 ; trouvé : 61,38).

Il est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante.

Chauffé dans un tube sec, il se décompose vivement et laisse un résidu noir contenant sans doute du peroxyde de thallium (Œttinger, *Zeitsch. f. Chem.*, 1864, 440).

IODATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,IO^5 = 379$$
$$TlIO^3 = 379$$

On verse de l'iodate de potasse dans une solution d'azotate thalleux. L'iodate thalleux se précipite sous forme d'une poudre blanche anhydre (thallium pour 100, calculé : 53,83 ; trouvé par Œttinger : 52,7).

Le sel est très peu soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude,

d'où il cristallise par refroidissement en fines aiguilles. Il est insoluble dans l'alcool.

On peut le dissoudre dans l'ammoniaque et aussi dans les acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique bouillants.

La chaleur le détruit, en dégageant de l'iode et de l'oxygène : le résidu, qui est alcalin et corrosif, est formé d'un mélange d'iodure et de protoxyde (Rammelsberg, *Deutsche Chem. Gesell.*, III, 361).

PERIODATE DE THALLIUM.

En mélangeant deux dissolutions de protoxyde de thallium et d'acide periodique, ou bien deux liqueurs de nitrate thalleux et de periodate de potasse, on a un précipité blanc, qui jaunit, surtout quand on le dessèche. Il est insoluble dans l'acide nitrique. D'après Rammelsberg, ce n'est pas du periodate thalleux, mais un mélange des iodates de protoxyde et de peroxyde de thallium. Les choses se passent comme pour le fer, le cobalt, le manganèse (*Ann. de Pogg.*, CXLVI, 595).

AZOTATES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

Le protoxyde de thallium donne avec l'acide nitrique un azotate neutre anhydre très bien défini :

$$TlO,AzO^5.$$

Il formerait aussi, d'après Ditte, un nitrate acide, qui serait :

$$TlO,3HO,4AzO^5.$$

AZOTATE NEUTRE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,AzO^5 = 266$$
$$TlAz\Theta^3 = 266$$

Préparation. — Le thallium se dissout facilement dans l'acide azotique. On peut également dissoudre du carbonate ou de l'oxyde. La liqueur, concentrée à chaud, cristallise par refroidissement.

Le sel obtenu est anhydre.

		Calculé.	Carstanjen.
Tl............	= 204	76,69	76,70
AzO^6.........	= 62	23,31	»
$TlAzO^6$........	= 266	100,00	»

Propriétés. — Ce sont de belles aiguilles prismatiques d'un blanc mat, dérivées d'un prisme orthorhombique :

$$a : b : c = 0{,}511 : 1 : 0{,}651 \text{ (Miller).}$$

Il n'y a pas isomorphisme avec les nitrates de potasse ou d'ammoniaque.

Les cristaux observés par Descloizeaux (*Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 318) présentent les faces g^1, m, $b^{1/2}$ (fig. 44).

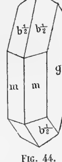


Fig. 44.

Miller a observé les faces m, g^1, g^3, a^1, $b^{1/2}$, e^3 (*Philos. Mag.*, 1866 [4], XXXI, 153).

Rammelsberg a vu fréquemment de fines aiguilles formées par le prisme a^1 terminé par $b^{1/2}$ (*Handb. der Kryst. Chem.*, 1881, I, 351).

Angles principaux mesurés (Descloizeaux) :

$m : g^1 \ldots\ldots = 117° 4'$
$m : m \ldots\ldots = 125° 45'$
$g^1 : b^{1/2} \ldots\ldots = 111° 54'$
$b^{1/2} : b^{1/2} \ldots\ldots = 136° 10'$ (sur a^1)

Il y a un clivage difficile selon g^1.

Les propriétés optiques ont été étudiées par Descloizeaux et von Lang (*Wien. Akad. Ber.*, LV, 416).

La densité du nitrate thalleux est, d'après Lamy :

5,80 (fondu),
5,55 (cristallisé).

1 partie du sel se dissout :

A 18° dans 10,3 parties d'eau (Lamy),
58° — 2,3 —
107° — 0,17 —

La solution est neutre au tournesol.

Il est insoluble dans l'alcool. Il se dissout bien avec un faible dégagement de chaleur dans l'acide azotique monohydraté (Ditte).

Il fond sans décomposition à 205 degrés en un verre transparent. Chauffé plus fort, il émet des vapeurs blanches : la masse finit par se colorer en noir ; elle contient, d'après Carstanjen, du peroxyde de thallium et de l'azotite thalleux.

AZOTATE ACIDE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$Tl^3HO^4,4AzO^5$.

L'azotate neutre thalleux se dissout facilement dans l'acide azotique monohydraté, en dégageant un peu de chaleur. La dissolution s'opère plus aisément si l'on chauffe ; la liqueur abandonne par refroidissement des cristaux de nitrate neutre.

Le liquide maintenu au contact d'un excès de sel neutre entre 4 et 18 degrés conserve une composition constante représentée par la formule :

$$AzO^5,TlO,3(AzO^5,HO).$$

		Calculé.	Ditte à 4°	Ditte à 18°
AzO^5,TlO	= 266	58,46	58,50	58,70
$3(AzO^5,HO)$	= 189	41,54	41,50	41,30
»	455	100,00	100,00	100,00

C'est donc un vrai sel acide liquide peu fumant. L'eau, saturée ou non de nitrate neutre, le détruit instantanément en donnant un précipité blanc de nitrate neutre.

Ces faits sont semblables à ceux que l'on observe pour le nitrate de potasse.

Le sel acide, chauffé au voisinage de l'ébullition, se transforme partiellement en nitrate de peroxyde, destructible par l'eau avec dépôt de peroxyde noir (Ditte, *Ann. de chim. et de phys.*, 1879 [5], XVIII, 332).

AZOTITE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

Ce sel, sans doute analogue au sel potassique, a été signalé par Carstanjen, mais non étudié. Topsoë a indiqué et décrit un azotite double thalleux de platine, cristallisé (*Overs. K. D. Wid. Selsk. Forh.*, 1879).

PHOSPHATES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

L'acide phosphorique normal $PhO^5,3HO$ forme avec le protoxyde de thallium, les phosphates :

$$3\,TlO,PhO^5,$$
$$HO,2\,TlO,PhO^5,$$
$$2\,HO,TlO,PhO^5.$$

Il faudrait y joindre le sel hydraté de Lamy :

$$2\,TlO,HO,PhO^5 + HO,$$

que Rammelsberg regarde comme un phosphate intermédiaire :

$$4\,TlO,5\,HO,3\,PhO^5.$$

Nous y joindrons la description de quelques phosphates mixtes de thallium et d'ammoniaque, que l'on doit plutôt considérer comme des mélanges de sels isomorphes.

PHOSPHATE TRITHALLEUX DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$3\,TlO,PhO^5 = 707$$
$$Tl^3PhO^4 = 707$$

Préparation. — 1° On ajoute à la solution saturée de sulfate thalleux, du phosphate de soude $2\,NaO,HO,PhO^5$ additionné d'ammoniaque. Il se forme un précipité cristallin et soyeux de phosphate trithalleux anhydre. Le thallium n'est pas entièrement précipité, et, d'après Rammelsberg, la liqueur retient un phosphate double de thallium et d'ammoniaque.

2° On sature de carbonate thalleux une solution d'acide phosphorique ordinaire : le liquide concentré fournit d'abord des cristaux de phosphate trithalleux, ensuite des cristaux de phosphate intermédiaire (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, N. F., XVI, 694).

3° On fond 1 équivalent de métaphosphate thalleux et 2 équivalents de carbonate thalleux : en décantant la partie fluide avant la solidification totale, on obtient des aiguilles, qui peuvent atteindre 1 à 2 centimètres de longueur (Lamy, *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 410).

Propriétés. — Le phosphate trithalleux se présente en prismes fins, blancs, soyeux, anhydres. Il fond au rouge en un liquide limpide jaunâtre, qui se solidifie en une masse blanche cristalline (Rammelsberg).

La densité du sel fondu est 6,89 à 10 degrés (Lamy).

Il est fort peu soluble dans l'eau : 1 partie de sel exige pour se dissoudre :

201 parties d'eau à 15°
149 — 100° (Crookes).

Il est insoluble dans l'alcool ; mais il se dissout bien dans les sels ammoniacaux (Carstanjen) et aussi dans les solutions des phosphates thalleux acides (Rammelsberg).

Les solutions aqueuses possèdent une réaction alcaline.

PHOSPHATE DITHALLEUX DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$2\,TlO,HO,PhO^5 = 504$$
$$Tl^2HPh\Theta^4 = 504$$

Ce sel se déposerait anhydre, quand on commence à évaporer la solution d'acide phosphorique ordinaire saturée de carbonate thalleux : il se formerait ensuite des cristaux de sel hydraté (Lamy). Cette production est contestée par Rammelsberg, qui a observé ainsi d'abord du phosphate trithalleux anhydre, ensuite un phosphate thalleux hydraté intermédiaire.

Ce sont, d'après Lamy, des cristaux peu solubles. L'eau chaude les détruit en phosphate tribasique et en phosphate monothalleux, ce qui conduirait à les considérer comme exprimés par la formule :

$$3\,TlO,PhO^5 + 2\,HO,TlO,PhO^5.$$

Au rouge, ils perdent leur eau (trouvé pour 100 : 1,70 ; calculé, 1,79) et se transforment en pyrophosphate.

PHOSPHATE MONOTHALLEUX DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,2\,HO,PhO^5 = 301$$
$$TlH^2Ph\Theta^4 = 301$$

Préparation. — On le prépare en dissolvant du phosphate thalleux tribasique dans l'acide phosphorique ordinaire, ou en saturant ce dernier d'une petite quantité de carbonate thalleux.

La dissolution cristallise facilement : les cristaux deviennent transparents et mesurables, quand on les maintient longtemps au contact de l'eau mère, exposés à l'influence des variations quotidiennes de température (Lamy et Descloizeaux, *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XVII, 355).

		Calculé.	Lamy.
TlO	= 212	70,43	»
PhO^5	= 71	23,59	»
$2\,HO$	= 18	5,98	5,94
TlH^2PhO^8	= 301	100,00	»

Propriétés. — Ce sont des paillettes nacrées ou de longues aiguilles cassantes, qui se rapportent à un prisme clinorhombique peu incliné (Descloizeaux) :

$$a : b : c = 3{,}175 : 1 : 1{,}458.$$

Faces observées :

$$p,\ h^1,\ o^{1/2},\ o^{1/4},\ a^{1/2},\ a^{1/4},\ d^{1/2},\ b^{1/2}\quad \text{(fig. 45)}.$$

Le prisme m n'a jamais été observé. On aurait :

$$m : m \ldots\ldots\ldots\ldots = 34^\circ\ 59'.$$

Les cristaux isolés simples sont rares : ordinairement ils sont mâclés par hémitropie autour d'un axe normal à la base, de sorte que les faces h^1 et $(h^1)'$

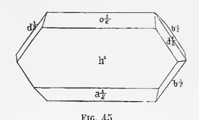


Fig. 45.

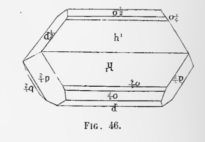


Fig. 46.

forment en avant un angle sortant, en arrière un angle rentrant de 176° 32′ (fig. 46).

Angles principaux observés :

$$\begin{aligned} p : h^1 \ldots\ldots\ldots\ldots &= 91^\circ\ 44' \text{ (en avant)} \\ p : o^{1/2} \ldots\ldots\ldots &= 138^\circ\ 29' \\ p : a^{1/2} \ldots\ldots\ldots &= 136^\circ\ 43' \\ p : b^{1/2} \ldots\ldots\ldots &= 122^\circ\ 54' \\ h^1 : b^{1/2} \ldots\ldots\ldots &= 103^\circ\ 41' \\ h^1 : d^{1/2} \ldots\ldots\ldots &= 105^\circ\ 29' \end{aligned}$$

Clivages faciles selon h^1.

L'étude des propriétés optiques a été faite par Descloizeaux (*loc. cit.*).

D'après Rammelsberg, ce sel est isomorphe du phosphate biammoniacal :

$$(AzH^4)^2HPhO^8,$$

mais avec des rapports d'axes distincts :

$$\begin{aligned} a : a_1 &= 3 : 1 \\ c : c_1 &= 6 : 5 \end{aligned}$$

(*Deutsche Chem. Gesell.*, III, 278).

La densité du phosphate monothalleux est 4,723.

Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool : ses solutions ont une réaction faiblement acide.

Il fond vers 190 degrés; l'eau commence à se dégager vers 200 degrés. A 240 degrés, il reste du pyrophosphate acide $TlHPhO^7$ sous forme d'une masse gommeuse très soluble. En continuant à chauffer doucement jusqu'au rouge, on arrive au métaphosphate opaque, difficilement soluble.

PHOSPHATE INTERMÉDIAIRE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$4\,TlO,5\,HO,3\,PhO^5$ (?).

Préparation. — On sature de carbonate thalleux une solution concentrée d'acide phosphorique ordinaire : la liqueur évaporée jusqu'à consistance sirupeuse fournit d'abord des cristaux de phosphate trithalleux, puis de petits prismes transparents d'un éclat vitreux, qui ont, d'après Rammelsberg, une composition représentée par la formule brute :

$$4\,TlO,5\,HO,3\,PhO^5,$$

et que l'on peut regarder comme un sel double de la forme :

$$Tl^2HO^3,PhO^5 + 2(TlH^2O^3,PhO^5).$$

Lamy leur avait attribué la formule :

$$2\,TlO,HO,PhO^5 + HO.$$

Eau pour 100,	trouvée (Lamy)..........	3,55
—	calculée (Lamy)..........	3,51
—	calculée (Rammelsberg)....	4,06

Propriétés. — Les cristaux dérivent du système clinorhombique (Descloizeaux, *loc. cit.*) :

$$a : b : c = 0,931 : 1 : 0,782.$$

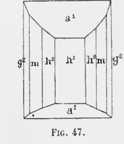


Fig. 47.

Faces observées :

m, h^1, h^8, g^2, a^1 (fig. 47).

Angles principaux observés :

$m : m$.......... = 94° 4′
$m : h^1$.......... = 137° 2′ ⋆
$a^1 : h^1$.. .... = 130° 1′ ⋆

Les propriétés optiques ont été étudiées par Descloizeaux.

D'après Rammelsberg (*Deutsche Chem. Gesell.*, III, 277), ce sel serait isomorphe du phosphate sodique :

$$Na^2HO^3,PhO^5 + H^2O^2.$$

Les axes a seraient égaux, les axes c seraient dans le rapport simple de $\frac{5}{6}$.

Le sel commence à se déshydrater à 200 degrés, puis il fond et donne d'abord du pyrophosphate, puis un métaphosphate.

Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

La solution aqueuse possède une réaction faiblement alcaline (Lamy).

PHOSPHATES DOUBLES THALLEUX D'AMMONIUM.

1° *Phosphates quadratiques.* — Quand on ajoute de l'ammoniaque à une solution de phosphate monothalleux, on obtient d'abord du phosphate trithalleux. Le liquide évaporé donne des cristaux quadratiques de phosphate mixte :

$$H^2MO^3,PhO^5,$$

M étant de l'ammonium remplacé par une proportion variable de thallium (*Ann. de Pogg.*, N. F., XVI, 694).

Par exemple Rammelsberg a obtenu :

$$H^2(AzH^4)^{5/6}Tl^{1/6}O^3,PhO^5.$$

La forme de ces cristaux est naturellement identique à celle du phosphate d'ammoniaque :

$$H^2(AzH^4)O^3,PhO^5.$$

Ils dérivent d'un prisme quadratique :

$$a : c = 1 : 0,7.$$

Faces observées :

$m, b^{1/2}.$

Angles observés :

$b^{1/2} : b^{1/2}$......... 120° 30′
$b^{1/2} : m$.......... 135°

Lamy avait antérieurement préparé par un procédé semblable, un sel double

ayant rigoureusement la même forme cristalline (1) : il lui a assigné la formule :

$$(AzH^4)^{5/2}Tl^{1/2}O^3,PhO^5.$$

Si cette composition est exacte, on a là un cas fort singulier d'isomorphisme.

2° *Phosphates clinorhombiques.* — On ajoute un excès d'ammoniaque à la dissolution de phosphate trithalleux dans l'acide phosphorique. La liqueur fortement évaporée abandonne des cristaux transparents clinorhombiques semblables au phosphate :

$$H(AzH^4)^2O^3,PhO^5.$$

L'ammonium y est remplacé par une certaine proportion de thallium. Rammelsberg (*loc. cit.*) a trouvé des cristaux qui contenaient :

$$HTl^2O^3,PhO^5 + 36[H(AzH^4)^2O^3,PhO^5].$$

PYROPHOSPHATES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

On a décrit deux pyrophosphates thalleux anhydres :

$$2\,TlO,PhO^5,$$
$$TlO,HO,PhO^5.$$

Il existe aussi un pyrophosphate neutre hydraté bien cristallisé :

$$2\,TlO,PhO^5,2\,HO.$$

PYROPHOSPHATE NEUTRE ANHYDRE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$2\,TlO,PhO^5 = 495$$
$$Tl^4O^7Ph^2 = 990$$

Préparation. — Le phosphate anhydre Tl^2HPhO^8 fond quand on le chauffe, et se déshydrate. Il reste, après refroidissement, une masse opaque cristalline, qui se dissout aisément dans l'eau avec séparation d'une matière blanche insoluble. La liqueur obtenue fournit, quand on l'évapore, de beaux cristaux prismatiques, cassants, transparents, d'un éclat adamantin. Ils retiennent énergiquement un peu d'eau mère interposée (Eau pour 100, trouvée : 0,21) (Lamy, *loc. cit.*).

(1) Descloizeaux a trouvé : $b^{1/2} : b^{1/2} = 119°50'$ (*Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 330).

Propriétés. — Les cristaux dérivent d'un prisme clinorhombique (Descloizeaux, *loc. cit.*) :

$$a : b : c = 1,427 : 1 : 1,292.$$

Faces observées :

$m, h^1, g^1, d^{1/2}, p, d^1, b^1, b^{1/2}$ (fig. 48 et 49).

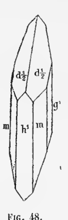


Fig. 48.

Fig. 49.

Angles principaux observés :

$p : h^1$...........	= 114° 0′	★ (en avant),
$d^{1/2} : d^{1/2}$........	= 107° 6′	★
$m : m$..........	= 74° 58′	★ (en avant),
$m : h^1$..........	= 127° 27′	
$m : g^1$..........	= 142° 34′	
$d^{1/2} : g^1$.........	= 126° 27′	
$p : b^1$...........	= 138° 57′	

Les cristaux présentent des mâcles fréquentes par hémitropie autour d'un axe normal à h^1.

Clivage facile selon m.

Leur poids spécifique est 6,786.

Le sel se ramollit à 120 degrés, fond à une température plus élevée.

Il se dissout dans 2^p,5 d'eau, mais cette dissolution est accompagnée d'une légère décomposition, qui forme une petite quantité de sel insoluble (sans doute basique).

PYROPHOSPHATE NEUTRE HYDRATÉ DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$2\,TlO,PhO^5,2\,HO = 513$$
$$Tl^4O^7Ph^2,H^2O = 1026$$

Les eaux mères du sel précédent, soumises à l'évaporation spontanée, déposent des cristaux tabulaires de pyrophosphate hydraté.

Les cristaux sont durs et moins fragiles que ceux du sel anhydre ; ils dérivent d'un prisme clinorhombique (Descloizeaux) :

$$a : b : c = 2{,}102 : 1 : 1{,}922.$$

Faces observées :

p, m, h^1, h^3, $b^{1/2}$, e^2 (fig. 50 et 51).

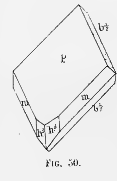


Fig. 50.

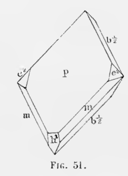


Fig. 51.

L'aspect tabulaire est dû à la prédominance des bases p.

Angles principaux observés :

$m : m$	= 55° 22′	★
$m : p$	= 101° 18′	★
$p : b^{1/2}$	= 107° 40′	★
$p : h^1$	= 114° 57′	
$h^3 : h^3$	= 91° 48′	
$m : e^2$	= 136° 0′	

Les propriétés optiques ont été étudiées par Descloizeaux.

Ce sel est plus soluble que le pyrophosphate anhydre, et se dissout sans décomposition notable. Il se déshydrate au rouge (Lamy).

PYROPHOSPHATE ACIDE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlHO^2,PhO^5 = 292$$
$$Tl^2H^2PhO^7 = 584$$

Le phosphate monothalleux, chauffé à 240 degrés, fond et donne du pyrophosphate acide TlO,HO,PhO^5 : c'est une masse gommeuse très soluble, qui peut

recristalliser en solution acide. On obtient des prismes courts, qui fondent vers 270 degrés, et se déshydratent au rouge (eau pour 100 dégagée : 2,85, calculée ; 3,08) (Lamy).

MÉTAPHOSPHATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,PhO^5 = 283$$
$$TlPh\Theta^3 = 283$$

C'est une masse vitreuse d'une teinte opaline qu'on prépare en calcinant au rouge le phosphate monothalleux. Il est difficilement soluble dans l'eau (Lamy).

HYPOPHOSPHITE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,H^2PhO^3 = 269$$
$$TlH^2Ph\Theta^2 = 538$$

Rammelsberg l'a obtenu en traitant le sulfate thalleux par l'hypophosphite de baryte. Ce sont des cristaux anhydres peu nets, qui fondent à 150 degrés. En chauffant plus fort, il se dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable et il reste un résidu blanc qui contient $Tl^5Ph^3O^{20}$.

Les cristaux dérivent d'un prisme orthorhombique :

$$a : b : c = 0,786 : 1 : 0,805.$$

Faces observées :

$$m,\ g^1,\ b^{1/2}.$$

Angles principaux observés :

$$m : m \ldots\ldots\ldots\ldots = 103^\circ\ 40' \quad \star$$
$$m : b^{1/2} \ldots\ldots\ldots = 142^\circ\ 30'$$
$$b^{1/2} : b^{1/2} \ldots\ldots\ldots = 121^\circ\ 0'$$

(*Monatsberichte der kön. Akad. Berl.*, 1872, 414).

ARSÉNIATES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

On a décrit trois arséniates thalleux :

$$3\,TlO,AsO^5,$$
$$2\,TlO,HO,AsO^5,$$
$$TlO,2\,HO,AsO^5.$$

ARSÉNIATE TRIBASIQUE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$3\,TlO,AsO^5 = 751$$
$$Tl^3As\Theta^4 = 751$$

On ajoute de l'ammoniaque à une solution d'arséniate monothalleux : il se forme une masse blanche cristalline feutrée et soyeuse, qui est peu soluble dans l'eau. Le sel est anhydre (Willm, *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 58).

		Calculé.	Willm.
$3\,TlO$	= 636	84,69	82,26
AsO^5	= 115	15,31	»
Tl^3AsO^8	= 751	100,00	»

ARSÉNIATE BIBASIQUE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$2\,TlO,HO,AsO^5 = 548$$
$$Tl^2HAs\Theta^4 = 548$$

On dissout le thallium dans une solution d'acide arsénique : on filtre pour séparer l'acide arsénieux formé. La liqueur évaporée abandonne de longues aiguilles transparentes (Œttinger, *loc. cit.*).

On obtient le même sel en saturant avec du carbonate thalleux une solution bouillante d'acide arsénique (Lamy).

		Calculé.	Œttinger.
$2\,TlO$	= 424	77,36	77,8
HO	= 9	1,65	»
AsO^5	= 115	20,99	»
Tl^2HAsO^8	= 548	100,00	»

Ce sont des aiguilles transparentes, très solubles, qui fondent au-dessous de 120 degrés. Il se déshydrate à une température plus élevée, puis fond en un verre transparent. Si l'on continue à chauffer, il se dégage des vapeurs d'acide arsénieux, et il reste du peroxyde noir.

ARSÉNIATE MONOBASIQUE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,2\,HO,AsO^5 = 345$$
$$TlH^2As\Theta^4 = 345$$

On peut l'obtenir par action directe sur le protoxyde, ou en chauffant du peroxyde hydraté de thallium avec une solution d'acide arsénieux : dans ce dernier mode, il y a réduction rapide du peroxyde, et la liqueur chaude fournit par

refroidissement des aiguilles fines, dures et brillantes. Le sel, qui est assez soluble, est encore indécomposé à 150 degrés (Willm).

		Calculé.	Willm.
TlO...........	= 212	61,45	59,07
2HO...........	= 18	5,22	»
AsO^5........	= 115	33,33	»
TlH^2AsO^8......	= 345	100,00	»

CARBONATES DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

Le protoxyde de thallium absorbe aisément l'acide carbonique pour former un carbonate cristallisé très bien défini :

$$TlO,CO^2.$$

Carstanjen a décrit un carbonate acide qui serait :

$$TlO,2\,CO^2,$$

ou bien :

$$HO,2\,TlO,3\,CO^2.$$

CARBONATE NEUTRE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,CO^2 = 234$$
$$Tl^2C\Theta^3 = 468$$

Préparation. — 1° On le prépare en saturant d'acide carbonique une solution de protoxyde de thallium : la liqueur, évaporée à chaud, abandonne par refroidissement des cristaux de carbonate (Lamy, Kuhlmann).

2° On peut y arriver en décomposant le sulfate thalleux par le carbonate de baryte : le liquide filtré et concentré fournit le carbonate (Streit, *Journ. für prakt. Chem.*, C, 191).

		Calculé.	Trouvé.
TlO............	= 212	90,60	90,47 (Carstanjen),
CO^2............	= 22	9,40	9,68 (Werther).
$TlCO^3$.........	= 234	100,00	»

Propriétés. — Le carbonate thalleux forme des aiguilles allongées et aplaties, incolores ou légèrement jaunâtres, d'un bel éclat vitreux.

Ces cristaux dérivent d'un prisme clinorhombique peu incliné (Descloizeaux, *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 310) :

$$a : b : c = 1{,}396 : 1 : 1{,}959.$$

Faces observées :

m, h^1, o^1, p, a^1, e^1, d^1 (fig. 52 et 53).

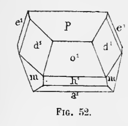


Fig. 52.

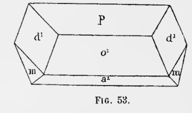


Fig. 53.

Angles principaux observés :

$m : h^1$..........	= 125° 43′		⋆
$p : a^1$..........	= 122° 16′	(adjacent)	⋆
$a^1 : h^1$..........	= 142° 57′	id.	⋆
$p : o^1$..........	= 128° 36′		
$p : d^1$..........	= 131° 18′		
$o^1 : a^1$..........	= 70° 52′		

Les cristaux sont fréquemment mâclés par hémitropie autour d'un axe normal à o^1 (fig. 54).

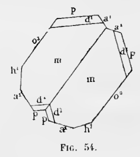


Fig. 54.

$$p : p = 102° 40′.$$

Clivages faciles selon p et a^1.

Miller avait donné quelques mesures cristallographiques du carbonate thalleux, qui concordent mal avec celles de Descloizeaux (*Philos. Mag.*, 1866 [4], XXXI, 155).

Les propriétés optiques ont été étudiées par Descloizeaux.

La densité des cristaux est 7,164 (Lamy).

100 parties d'eau dissolvent :

A 15°	4,20	parties du sel	(Crookes),
18°	5,25	—	(Lamy),
62°	12,85	—	id.
100°	22,4	—	id.
	27,2	—	(Crookes).

Le carbonate thalleux est insoluble dans l'éther et dans l'alcool absolu. En ajoutant de l'alcool à une solution aqueuse saturée de sel, on le précipite partiellement à l'état de poudre cristalline blanche.

L'alcool faible en dissout une certaine proportion, et l'abandonne à l'évaporation en lamelles incolores irisées (Lamy).

Les solutions ont une saveur faiblement caustique et métallique ; elles donnent au tournesol une réaction alcaline, qui, d'après Erdmann, disparaîtrait quand on sature d'acide carbonique la liqueur froide (*Journ. f. prakt. Chem.*, XCI, 317).

Le sel, chauffé un peu au-dessus de 150 degrés, décrépite et fond en une masse brune, qui devient jaune par refroidissement. D'après Carstanjen, le sel chauffé au rouge à l'abri de l'air se détruit totalement en acide carbonique et protoxyde.

CARBONATE ACIDE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

On fait passer à refus un courant d'acide carbonique dans une solution saturée de carbonate thalleux; puis on ajoute un volume quadruple d'alcool: il se précipite d'abord des aiguilles effilées de sel neutre, enfin le liquide filtré fournit une grande quantité d'aiguilles très fines et peu serrées, qui contiennent, d'après Carstanjen, un carbonate acide :

$$TlO,2CO^2$$ (métal pour 100, calculé : 79,68),

ou peut-être :

$$2TlO,HO,3CO^2$$ (métal calculé : 81,76).

Il avait trouvé 80,81 de thallium pour 100.

Werther n'a jamais pu préparer de carbonate acide et a toujours eu du sel neutre.

SILICATE DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

$$TlO,3SiO^2 \ (?)$$
$$Tl^2Si^3O^7 \ (?)$$

L'oxyde de thallium fondu attaque le verre et la porcelaine, à la manière des alcalis (Lamy).

Une dissolution de protoxyde de thallium, chauffée pendant vingt-quatre heures avec de la silice amorphe, en dissout une certaine quantité (4,17 pour 100). La liqueur évaporée donne par refroidissement une masse blanche cristalline de silicate thalleux hydraté, dont la composition est voisine de :

$$TlO,3\,SiO^2,2\,HO.$$

Cette matière se déshydrate dans le vide sec, ou à 150 degrés (eau dégagée pour 100, trouvée : 5,4; calculée : 5,6). Il reste :

$$TlO,3\,SiO^2$$

(Flemming, *Ienaer Zeitsch. f. Chem.*, IV, 38).

		Calculé.	Flemming.
TlO	= 212	70,2	65,2
$3\,SiO^2$	= 90	29,8	31,1
$TlSi^3O^7$	= 302	100,0	96,3

L'écart est considérable, et d'ailleurs les analyses publiées sont peu satisfaisantes.

VERRES DE THALLIUM.

1° On peut obtenir des silicates doubles de thallium et de potassium, sous forme de véritables verres analogues au cristal.

Si l'on fond ensemble dans un four de verrerie :

300 parties de sable,
100 — de carbonate de potasse,
400 — de carbonate de thallium,

on obtient un verre jaunâtre qui s'affine aisément ; mais la masse refroidie n'est pas homogène, les couches inférieures étant plus riches en thallium.

2° Les silicates doubles de thallium et de plomb donnent des verres, analogues au cristal potassico-plombique, mais remarquables par leur grande densité et par leur pouvoir réfringent.

On obtient un beau cristal jaunâtre brillant et très homogène en fondant ensemble :

300 grammes de sable fin,
200 — de minium,
335 — de carbonate de thallium.

Sa densité est 4,235 ; son indice de réfraction pour la raie D est 1,71.

En variant les proportions, on peut atteindre des densités et des pouvoirs réfringents encore plus élevés.

Lamy a préparé plusieurs verres thallo-plombeux :

Densité.	Indice (pour D).
4,1	1,690
4,23	1,71
5,62	1,965

(*Bull. Soc. chim.* [2], V, 1866, p. 164).

SELS DE PEROXYDE DE THALLIUM.

Le peroxyde de thallium peut s'unir directement aux acides ; mais cette combinaison ne se produit pas toujours avec facilité : elle est le plus souvent accompagnée d'une réduction partielle du peroxyde et par conséquent d'une certaine formation de sel thalleux.

On arrive plus aisément à produire les sels de peroxyde en oxydant les sels thalleux par un réactif convenablement choisi, ou en opérant par double décomposition au moyen d'un sel de peroxyde déjà préparé.

Les sels de peroxyde de thallium ou sels *thalliques* sont très instables, et leur instabilité est due à cette double cause, que le peroxyde est une base faible, et qu'il se réduit aisément à l'état de protoxyde.

L'*eau* détruit instantanément les sels thalliques cristallisés avec formation d'hydrate brun de peroxyde. Les solutions sont dissociées par l'addition d'eau ; en présence d'un excès d'acide, cet effet ne se produit que pour une dilution plus avancée : il se précipite du peroxyde hydraté.

La chaleur les décompose, avec dégagement d'oxygène, en les ramenant à l'état de sel thalleux. Cette réduction est facilement effectuée par la plupart des réducteurs employés dans les laboratoires : elle est complète et rapide par l'addition d'*acide sulfureux*.

La *potasse*, la *soude*, les *carbonates alcalins*, et aussi la *baryte* et l'*eau de chaux* donnent dans les sels thalliques un précipité brun gélatineux de peroxyde hydraté. La précipitation, rapide dans les liqueurs chaudes, ne se produit que lentement à froid : elle n'est pas empêchée par la présence d'acide tartrique.

L'*ammoniaque* se comporte de la même manière, mais la précipitation est incomplète à froid, elle est totalement empêchée par l'addition d'acide tartrique.

L'*hydrogène sulfuré* agit comme réducteur et fournit un précipité de soufre et de sulfure thalleux noir soluble dans les acides.

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures alcalins* ne donnent aucune réaction spéciale dans les sels thalliques purs, mais dans un mélange de sels thalleux et thalliques, ils précipitent des lamelles jaunes de sesquichlorure de thallium (Willm).

L'*acide bromhydrique* et les *bromures alcalins* agissent de même.

L'*iodure de potassium* fournit un précipité noir d'iodure thallique instable, qui se comporte comme un mélange d'iode et d'iodure thalleux : à l'ébullition, l'iode se dégage, laissant seulement de l'iodure thalleux jaune.

Le *chlorure de platine* n'agit pas.

Le *cyanure de potassium* ne précipite pas les sels thalliques.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité gris jaunâtre, qui verdit à chaud (1).

Le *ferricyanure de potassium* donne dans les liqueurs pas trop étendues un précipité jaune verdâtre, insoluble dans les acides dilués: la potasse ou l'ammoniaque le détruisent en donnant du peroxyde hydraté.

Le *nitroprussiate de sodium* ne donne pas de réaction.

Le *sulfocyanure de potassium* fournit un précipité gris foncé semblable à de l'iode ; si la liqueur est très peu acide, le précipité est jaune et soluble dans l'eau bouillante ; la liqueur ne contient plus qu'un sel thalleux (Willm).

L'*acide phosphorique* et le *phosphate de soude* donnent un précipité blanc gélatineux de phosphate thallique, soluble dans l'acide azotique. Il jaunit un peu dans l'eau chaude.

L'*acide arsénique* fournit un précipité jaune très gélatineux : on l'obtient moins aisément par les *arséniates alcalins*.

Le *chromate neutre de potasse* ne précipite pas les sels thalliques étendus ; mais dans les solutions concentrées il se forme un précipité, qui est brun ou jaune selon que le réactif est ou n'est pas en excès (Hebberling).

Le *bichromate de potasse* donne un précipité jaune orangé, qui ne s'altère pas à l'ébullition.

L'*acide oxalique* forme un précipité blanc d'oxalate thallique, un peu soluble dans les sels alcalins.

(1) Ce précipité serait, d'après Strecker, insoluble dans l'acide nitrique étendu ; d'après Hebberling, aisément soluble dans les acides. L'ammoniaque ne le dissout pas, mais le ramène à l'état d'hydrate de peroxyde.

Le *sulfate ferreux* réduit lentement à chaud les sels thalliques.

Le *protochlorure d'étain* les réduit promptement et précipite du chlorure thalleux blanc.

L'*acide sulfureux* réduit instantanément et totalement les sels thalliques : les sels thalleux qui en résultent, précipitent alors par les chlorures, bromures, iodures alcalins, et par le chlorure de platine.

SULFATES DE PEROXYDE DE THALLIUM.

L'action directe de l'acide sulfurique sur l'hydrate de peroxyde de thallium a fourni plusieurs sulfates thalliques :

$$TlO^3,2SO^3,3HO,$$
$$TlO^3,2SO^3,5HO,$$

et le sulfate considéré comme neutre :

$$TlO^3,3SO^3,7HO.$$

L'oxydation du sulfate thalleux fournit du sulfate neutre anhydre :

$$TlO^3,3SO^3.$$

On a décrit des sulfates doubles formés avec les sulfates alcalins, y compris le sulfate thalleux :

$$2(TlO,SO^3) + 3(TlO^3,3SO^3) + 24HO,$$
$$KO,SO^3 + TlO^3,2SO^3,$$
$$NaO,SO^3 + TlO^3,3SO^3.$$

SULFATE NEUTRE DE PEROXYDE DE THALLIUM.

$$TlO^3,3SO^3 = 348$$
$$Tl^2(SO^4)^3 = 696$$

Sulfate neutre anhydre. — Willm l'a obtenu en faisant bouillir une solution de sulfate thalleux avec du bioxyde de plomb ou du bioxyde de baryum et de l'acide sulfurique. Au bout de quelque temps on filtre et on évapore : il se dépose des cristaux de sulfate anhydre normal ; on les lave avec une très petite quantité d'eau et on les sèche dans le vide.

L'eau détruit aisément les cristaux en acide sulfurique et peroxyde brun. La

chaleur les ramène à l'état de sulfate thalleux avec dégagement d'acide anhydre et d'oxygène (*Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 68).

Sulfate neutre hydraté. — En évaporant une dissolution de peroxyde thallique dans l'acide sulfurique étendu, on obtient, d'après Strecker, un dépôt de petites lamelles, qui, débarrassées d'eau par un essorage mécanique, contiennent :

$$TlO^3,3SO^3,7HO.$$

		Calculé.	Strecker.
TlO^3	= 228	55,47	53,6
$3SO^3$	= 120	29,20	29,9
$7HO$	= 63	15,33	»
$TlS^3O^{12},7HO$	= 411	100,00	»

L'eau, même froide, détruit le sel avec dépôt de peroxyde brun hydraté.

Les cristaux, chauffés à 220 degrés, paraissent se déshydrater incomplètement (ils perdent environ 6HO). La décomposition, qui a déjà commencé légèrement, est rapide, quand on élève davantage la température : il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique et de l'oxygène ; il reste du sulfate thalleux (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXV, p. 207).

SULFATE BASIQUE DE PEROXYDE.

$$TlO^3,2SO^3 + Aq.$$
$$Tl^2\Theta^3,2S\Theta^3 + Aq.$$

On dissout du peroxyde thallique hydraté dans l'acide sulfurique étendu chaud. La liqueur abandonne par refroidissement de fines aiguilles blanches qui contiennent le sel :

$$TlO^3,2SO^3,5HO$$

(SO^3 pour 100, calculé : 22,80, trouvé : 23,44).

L'eau mère dépose au bout de plusieurs jours des prismes transparents de sulfate double thalleux-thallique, et aussi une poudre blanche amorphe qui renferme :

$$TlO^3,2SO^3,3HO.$$

On obtient cette même poudre en ajoutant de l'acide sulfurique aux dernières eaux mères.

Ces deux hydrates de sulfate basique perdent déjà de l'eau à 100 degrés. Chauffés plus forts, ils se détruisent en dégageant de l'oxygène et de l'acide et laissent du sulfate de protoxyde.

L'eau les décompose avec précipitation d'hydrate brun de peroxyde (Willm, *loc. cit.*).

SULFATE DOUBLE THALLEUX-THALLIQUE.

$$2(TlO,SO^3) + 3(TlO^3,3SO^3) + 25HO\ (?).$$

Ce sel se dépose spontanément des eaux mères qui ont donné le sulfate thallique $TlO^3,2SO^3,5HO$. Ce sont des prismes transparents, qui s'effleurissent lentement. Leur composition est, d'après Willm (*loc. cit.*) :

$$2TlO,3TlO^3,12SO^3,26HO.$$

Ils pourraient être regardés comme un sel double acide :

$$2(TlO,SO^3) + 3(TlO^3,3SO^3) + SO^3,HO + 25HO.$$

L'excès d'acide sulfurique serait peut-être une impureté. La formule ainsi modifiée me paraît devoir être adoptée ; elle concorde suffisamment avec les analyses de Willm :

		Calculé.	Willm.
$2TlO$	= 424	23,91	24,14
$3TlO^3$	= 684	38,56	36,79
$11SO^3$	= 440	24,81	25,06
$25HO$	= 225	12,72	»
»	1773	100,00	»

SULFATE DOUBLE THALLIQUE DE POTASSIUM.

$$2KO,TlO^3,4SO^3 = 482.$$

On mélange une solution acide de sulfate thallique avec du sulfate acide de potasse : la liqueur se trouble et il se forme bientôt une croûte de cristaux durs incolores, peu solubles dans l'acide sulfurique étendu : l'eau détruit lentement le sel, qui se colore en brun (Strecker, *loc. cit.*).

		Calculé.	Strecker.
TlO^3	= 228	47,29	45,9
$2KO$	= 94	19,53	19,5
$4SO^3$	= 160	33,18	33,4
$TlO^3,2KO,4SO^3$...	= 482	100,00	98,8

SULFATE DOUBLE THALLIQUE DE SODIUM.

$NaO,TlO^3,4SO^3 = 419.$

On le prépare en mélangeant deux solutions de sulfate thallique et de sulfate de soude : le liquide évaporé fournit des aiguilles incolores, qu'il faut laver avec un peu d'eau froide, puis sécher dans le vide sec.

		Calculé.	Strecker.
TlO^3...........	= 228	54,41	53,3
NaO...........	= 31	7,40	7,6
$4SO^3$...........	= 160	38,19	38,1
$TlNa,4SO^4$.....	= 419	100,00	99,0

CHLORATE DE PEROXYDE DE THALLIUM.

$TlO^3,ClO^5,2HO$ (?).

Ce sel paraît se former par l'action de la chaleur sur la dissolution du chlorate thalleux. Celle-ci jaunit et dégage des composés oxygénés du chlore : la liqueur, amenée à consistance sirupeuse, donne des cristaux brillants incolores qui contiennent :

$TlO^3,ClO^5,2HO.$

L'eau ou l'alcool les détruit avec séparation de peroxyde brun hydraté (TlO^3 fourni pour 100, trouvé : 71,47 ; calculé : 70,92) (Crookes, *Chem. News*, VIII, 195).

IODATE DE PEROXYDE DE THALLIUM.

$TlO^3,3IO^5,3HO = 756$
$2Tl(IO^3)^3,3H^2O = 1512$

On chauffe du peroxyde hydraté de thallium, fraîchement précipité, avec une solution d'acide iodique : le peroxyde se transforme peu à peu en une poudre cristalline grisâtre, insoluble dans la liqueur surnageante. Elle paraît contenir le sel $TlO^3,3IO^5,3HO$.

		Calculé.	Rammelsberg.
Tl.............	= 204	27,00	27,3
3I.............	= 381	50,40	48,6
18O...........	= 144	19,03	»
3HO..........	= 27	3,57	»
$Tl,3IO^6,3HO$.....	= 756	100,00	»

Le sel se dissout difficilement dans l'acide nitrique, il est insoluble dans l'eau. Chauffé, il devient blanc, puis jaune, fond, dégage de l'oxygène et de l'iode, et laisse finalement un résidu d'iodure et d'oxyde thalleux (Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, CXLVI, 594).

PERIODATE DE PEROXYDE DE THALLIUM.

$$3\,TlO^3,IO^7,30\,HO$$
$$Tl^6I^2\Theta^{16},30\,H^2\Theta$$

Le peroxyde brun de thallium, récemment précipité, chauffé avec une solution d'acide periodique, se transforme en une poudre brun clair de periodate, dont la composition est voisine de $3\,TlO^3,IO^7,30\,HO$.

		Calculé.	Rammelsberg.
3 Tl.	= 612	53,84	55,71
I.	= 127	11,17	9,95
16 O.	= 128	11,26	»
30 HO.	= 270	23,74	»
»	1137	100,00	»

Le sel est insoluble et décomposable par les alcalis. D'après l'auteur, ce serait peut-être un sel basique de formule $10\,TlO^3,3\,IO^7,90\,HO$, ou :

$$TlO^3,3\,IO^7 + 9\,(TlO^3,3\,HO) + 63\,HO$$

(Rammelsberg, *Ann. de Pogg.*, CXLVI, 594).

AZOTATE DE PEROXYDE DE THALLIUM.

$$TlO^3,3\,AzO^5,6\,HO = 444$$
$$Tl(AzO^3)^3,3\,H^2\Theta = 444$$

On dissout du peroxyde de thallium récemment précipité, dans l'acide azotique concentré et chaud. Au bout de plusieurs jours, les cristaux se déposent dans la liqueur sirupeuse ; on les lave avec de l'acide nitrique étendu, puis avec de l'alcool, et on les sèche dans le vide (Willm, *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 70).

Ce sont des cristaux incolores transparents qui atteignent parfois des dimensions notables. D'après Rammelsberg, ils dérivent d'un rhomboèdre p dont l'angle $p : p = 101$ à 102 degrés.

Faces observées :

$$p,\ b^{1/2},\ h^1.$$

L'angle $p : h^1 = 129$ à 132 degrés.

L'extrême déliquescence du sel ne permet pas de mesures précises.

L'eau le décompose instantanément avec dépôt de peroxyde brun : la chaleur le détruit déjà au-dessous de 100 degrés.

Willm lui attribue 8 HO, Strecker 6 HO : la facile altérabilité des cristaux qui noircissent déjà par l'humidité de l'air, ne permet pas d'atteindre beaucoup de précision dans les analyses.

		Calculé	Willm.	Strecker.
TlO^3...........	= 228	51,35	49,36	50,18
$3\,AzO^5$.........	= 162	36,49	35,58	36,30
6 HO...........	= 54	12,16	»	»
$Tl,3\,AzO^6,6\,HO$...	= 444	100,00	»	»

PHOSPHATES DE PEROXYDE DE THALLIUM.

On a décrit plusieurs phosphates thalliques, l'un que l'on peut considérer comme phosphate neutre :

$$TlO^3,PhO^5,4\,HO,$$

et les phosphates basiques :

$$4/3\,TlO^3,PhO^5,13/3\,HO,$$
$$3/2\,TlO^3,PhO^3,6\,HO,$$
$$2\,TlO^3,PhO^5,5\,HO.$$

PHOSPHATE NEUTRE DE PEROXYDE DE THALLIUM.

$$TlO^3,PhO^5,4\,HO = 335$$
$$TlPh\theta^4,2\,H^2\theta = 335$$

Une solution sirupeuse de nitrate thallique est additionnée d'acide phosphorique, puis d'eau : il se forme une masse blanche gélatineuse, tout à fait insoluble dans l'eau. Séchée, elle prend un aspect cristallin (Willm).

Cette matière est soluble dans l'acide azotique concentré et dans l'acide chlorhydrique étendu. Elle jaunit dans l'eau bouillante, sans doute par formation d'un sel basique. La potasse la décompose avec mise en liberté de peroxyde brun de thallium.

		Calculé.	Willm.
TlO^3..........	= 228	68,06	67,29
PhO^5..........	= 71	21,19	20,90
4 HO..........	= 36	10,75	»
$TlPhO^8,4\,HO$....	= 335	100,00	»

PHOSPHATES BASIQUES DE PEROXYDE DE THALLIUM.

1° *Phosphate* $4\,TlO^3,3\,PhO^5,13\,HO$. — Strecker avait observé que le phosphate de soude donne dans la dissolution de sulfate thallique un précipité blanc gélatineux qui brunit à l'ébullition. D'après Rammelsberg (*Ann. de Pogg.*, N. F., XVI, 694), c'est un phosphate basique qui contient :

$$4\,TlO^3,3\,PhO^5,13\,HO.$$

L'ammoniaque le dissout en un liquide jaune qui chauffé abandonne du peroxyde thallique hydraté.

2° *Phosphate* $3\,TlO^3,2\,PhO^5,12\,HO$. — En mélangeant les solutions de phosphate de soude et de chlorure thallico-potassique, on obtient un précipité jaune qui paraît renfermer :

$$3\,TlO^3,2\,PhO^5,12\,HO.$$

Ce précipité, qui se conserve en présence d'un excès de sel thallique, brunit si le phosphate de soude est en excès (Rammelsberg, *loc. cit.*).

3° *Phosphate* $2\,TlO^3,PhO^5,5\,HO$. — On ajoute une petite quantité d'ammoniaque à la solution chlorhydrique du phosphate thallique neutre : il se dépose un précipité vert contenant le sel basique. Un excès d'ammoniaque le brunit par formation de peroxyde (Willm).

		Calculé.	Willm.
$2\,TlO^3$........	= 456	79,72	80,50
PhO^5.........	= 71	12,41	12,20
$5\,HO$..........	= 45	7,87	»
$Tl^2PhO^{11},5\,HO$...	= 572	100,00	»

ARSÉNIATE DE PEROXYDE DE THALLIUM.

$$TlO^3,AsO^5,4\,HO = 379$$
$$TlAs\Theta^4,2\,H^2\Theta = 379$$

La dissolution concentrée de nitrate thallique donne avec l'acide arsénique un précipité gélatineux jaune-citron, qui blanchit par la dessiccation : il contient $4\,HO$ (Willm).

		Calculé.	Willm.
TlO^3..........	= 228	60,16	59,0
AsO^5..........	= 115	30,34	»
$4\,HO$...........	= 36	9,50	»
$TlAsO^8,4\,HO$.....	= 379	100,00	»

Ce composé est insoluble et même inaltérable dans l'eau bouillante, il se dissout dans l'acide chlorhydrique. La potasse et l'ammoniaque le détruisent avec production de peroxyde et peut-être d'un sel basique.

RECHERCHE ET DOSAGE DU THALLIUM.

RECHERCHE QUALITATIVE.

Pour rechercher le thallium dans une substance, la méthode la plus rapide en même temps que la plus commode est l'analyse spectrale (voy. *Spectre du thallium*, p. 333). Le plus souvent les minerais thallifères donnent de suite la raie verte caractéristique. Si l'on doit faire l'essai d'un soufre brut, il est bon d'enlever la plus grande partie du soufre par le sulfure de carbone et d'observer le résidu. S'il y a beaucoup de sels de sodium et peu de thallium, on ne reconnaît le spectre de ce dernier qu'en introduisant dans la flamme l'essai un peu humide et observant le spectre qui se forme tout d'abord.

Pratiquement on recherchera principalement le thallium dans le précipité formé par l'acide chlorhydrique : celui-ci est lavé à l'eau bouillante, et dans la liqueur filtrée on ajoute de l'iodure de potassium : le thallium se trouvera dans le précipité obtenu, et sera reconnu au spectroscope.

On pourra aussi le chercher par le même moyen dans le précipité de sulfures formé par l'acide sulfhydrique sur la solution acide de la substance : le thallium, qui dans les conditions normales n'est pas précipité par l'hydrogène sulfuré de ses dissolution acides, peut en effet se séparer en combinaison avec le sulfure d'arsenic.

Il faut également examiner le précipité de sulfures obtenu dans la marche analytique normale par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la liqueur additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque. On dissout dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant une portion du précipité, on ajoute de l'acide sulfureux pour réduire le chlorure ferrique qui pourrait s'y trouver ; puis on neutralise avec de l'ammoniaque, et on ajoute de l'iodure de potassium : le thallium se précipite à l'état d'iodure, qu'on essaye par la méthode spectrale.

DOSAGE DU THALLIUM.

Nous examinerons successivement les procédés de dosage du thallium :

1° Dans les sels thalleux ;

2° Dans les sels thalliques;

3° Dans un mélange de sels thalleux et thalliques.

Dans les trois cas, on peut employer des méthodes en poids et des méthodes volumétriques.

I. — Dosage du thallium au minimum.

Le dosage du thallium dans les sels thalleux peut être effectué par plusieurs méthodes en poids :

1° A l'état de chlorure;
2° A l'état de chloroplatinate;
3° A l'état d'iodure;
4° A l'état de sulfure;
5° A l'état de chromate.

Le dosage volumétrique est réalisé facilement par le permanganate de potasse.

1° *Dosage à l'état de chlorure.* — On peut se contenter de précipiter le sel thalleux par l'acide chlorhydrique : le chlorure blanc caillebotté est recueilli sur un filtre taré, lavé à l'alcool et séché à 100 degrés. Le procédé est mauvais à cause de la solubilité, faible, il est vrai, du chlorure : 1 partie se dissout à 16 degrés dans 377 parties d'eau (Hebberling).

100 de chlorure contiennent 85,18 de métal.

2° *Dosage à l'état de chloroplatinate.* — Le chloroplatinate thalleux, étant à peu près complètement insoluble, peut servir avantageusement pour doser le thallium. 1 partie se dissout dans 15585 parties d'eau à 15 degrés et dans 1948 parties d'eau bouillante. On précipite le sel thalleux par le chlorure platinique additionné d'acide chlorhydrique : le chloroplatinate jaune pâle est recueilli sur un filtre taré, et pesé après dessiccation à 100 degrés (Kuhlmann, *Bull. Soc. chim.*, 1864 [2], I, 330). Le précipité passe facilement à travers les filtres.

100 grammes de chloroplatinate renferment 49gr,81 de thallium.

3° *Dosage à l'état d'iodure.* — L'iodure thalleux est aussi insoluble que le chloroplatinate. On ajoute au liquide que l'on veut analyser, de l'iodure de potassium : la précipitation doit se faire à froid dans un vase cylindrique facile à nettoyer, car l'iodure s'attache fortement aux parois. Au bout de quelques heures, on décante sur un filtre taré (à 100 degrés) et on lave plusieurs fois par décantation avec une solution faible d'iodure potassique. Puis on finit de laver l'iodure sur le filtre avec un peu d'eau pure. On peut aussi laver à l'alcool. On sèche le filtre à 100 degrés et on pèse (Willm).

100 parties d'iodure contiennent 61p,63 de thallium.

4° *Dosage à l'état de sulfure.* — Les sels thalleux donnent avec le sulfhydrate d'ammoniaque (incolore) un précipité de sulfure thalleux noir, insoluble dans un excès du réactif. Le précipité est lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, puis séché à 100 degrés sur son filtre dans une atmosphère d'acide sulfhydrique.

100 parties de sulfure renferment 92p,77 de métal. Ce procédé est difficile à suivre dans la pratique, à cause de la facile oxydation du sulfure, qui est transformé en sulfate.

5° *Dosage à l'état de chromate.* — On a recommandé le dosage à l'état de chromate neutre TlO,CrO^3 : on ajoute à la solution neutralisée du sel thalleux, du chromate neutre de potasse. On recueille le précipité sur un filtre taré, on sèche à 100 degrés et on pèse.

100 parties de chromate renferment 77p,77 de métal.

6° *Dosage volumétrique par le permanganate de potasse.* — Le principe de cette méthode est la transformation totale du chlorure thalleux en chlorure thallique par le permanganate de potasse en liqueur étendue.

On ajoute à la solution du sel thalleux un peu d'acide chlorhydrique et une quantité d'eau chaude suffisante pour dissoudre tout le chlorure formé. Dans la liqueur maintenue à 75 degrés on verse peu à peu une dissolution titrée de permanganate de potasse, qui se décolore tant qu'il reste du chlorure thalleux non transformé. Quand cette oxydation est terminée, une goutte de caméléon suffit pour colorer le liquide : la fin de la réaction est très facile à saisir Willm).

La liqueur de permanganate peut être titrée par un sel thalleux pur, ou par le fer.

Pour former TlO^3 au moyen de TlO, il faut que le permanganate fournisse 2O, c'est-à-dire quatre fois plus d'oxygène que pour donner $FeO^{3/2}$ à partir de FeO. Pour suroxyder 204 grammes de thallium, il faut autant de caméléon que pour suroxyder 4×28 ou 112 grammes de fer. Si la solution est titrée par le fer, on aura le titre au thallium en multipliant par $\frac{204}{112} = 1,83036$.

II. — Dosage du thallium au maximum.

1° *Dosage à l'état de peroxyde.* — On peut doser directement le thallium des sels thalliques en ajoutant de la potasse à leur solution bouillante. Le peroxyde se précipite assez aisément sous forme d'un précipité brun qui est recueilli sur un filtre taré, lavé, séché à 100 degrés et pesé. Le procédé est défectueux, car la dessiccation n'est pas complète à 100 degrés, et la réduction du peroxyde a déjà commencé.

100 parties de peroxyde anhydre contiennent 89p,47 de thallium.

2° *Dosage par réduction.* — Le meilleur moyen de doser le métal dans les sels thalliques consiste à les ramener d'abord à l'état de sel thalleux : à cet effet on ajoute de l'acide sulfureux dont on chasse l'excès par l'ébullition. Puis dans le liquide devenu thalleux, on opère par l'une des méthodes décrites plus haut, principalement par l'iodure ou par le permanganate de potasse.

III. — Dosage simultané des sels thalleux et thalliques.

Ce dosage simultané se fait aisément au moyen de la solution titrée de permanganate de potasse.

On titre d'abord la solution mixte, ce qui donne le thallium au minimum.

Puis, sur une autre portion de la solution, on fait agir de l'acide sulfureux qui réduit les sels thalliques. L'excès d'acide sulfureux ayant été chassé par l'ébullition, on titre de nouveau au permanganate, ce qui fournit le thallium total.

La différence entre les deux titrages donne le thallium au maximum (Willm, *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 83).

SÉPARATION DU THALLIUM.

La séparation du thallium n'offre pas de très grandes difficultés.

On acidule fortement la liqueur d'acide sulfurique, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite complètement l'argent, le mercure, le plomb, le cuivre, le cadmium, l'étain, etc. Le thallium demeure dans la liqueur, à moins qu'il n'y ait de l'arsenic, auquel cas il peut se précipiter sous forme de sulfarsénite et sulfoarséniate (1).

Dans le liquide filtré, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque : le précipité formé contient des sulfures de zinc, de nickel, de cobalt, de manganèse, de fer, et aussi des oxydes de chrome et d'aluminium, en même temps que tout le thallium à l'état de sulfure. On redissout le précipité dans l'acide sulfurique très étendu, et on ajoute du carbonate de potasse qui précipite tous les métaux sauf le thallium.

Dans la liqueur filtrée, on sépare le thallium à l'état d'iodure, qui se forme par l'addition d'iodure de potassium.

(1) Dans ce cas, on traite le mélange de sulfures par le sulfhydrate d'ammoniaque qui détruit le sulfure double de thallium et d'arsenic, dissout l'arsenic et laisse le sulfure de thallium parmi les sulfures insolubles : ceux-ci sont redissous dans l'acide sulfurique étendu, et la liqueur obtenue est traitée par l'acide sulfhydrique, qui cette fois ne précipite plus le thallium on filtre et on poursuit dans le liquide filtré la recherche du thallium.

BIBLIOGRAPHIE

SELS DE PROTOXYDE DE THALLIUM.

Bunsen. — Essai au chalumeau. *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXXXVIII, 257.
Descloizeaux et Lamy. — Aluns de thallium. *Ann. de chimie et de phys.* [4], XVII, 315.
Lamy. — Toxicité. *Comptes rendus*, LVII, 442.
Paulet. — Toxicité. *Comptes rendus*, LVII, 494.
Sorby. — Essai au chalumeau. *Deutsche Chem. Ges.*, II, 237.
Strecker. — Propriétés. *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXXXV, 207.
Thomsen. — Chaleurs de formation. *Journal für prakt. Chemie*, 1875, N. F., XII, 105.

SULFATES, HYPOSULFITES, SÉLÉNIATES, TELLURATE THALLEUX.

Boussingault. — Volatilité du sulfate. *Comptes rendus*, LXIV, 1159.
Carstanjen. — Sulfate. *Journ. f. prakt. Chem.*, CII, 65.
F. W. Clarke. — Tellurate. *Deutsche Chem. Gesell.*, 1878, 1507.
Cossa. — Alun naturel. *Nuovo Cimento* [2], III, 75.
Hebberling. — Sulfate, hyposulfite. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIV, 11.
Fr. Kuhlmann. — Séléniates. *Bull. Soc. chim.* [2], I, 334.
Lamy. — Sulfates. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVII, 408.
Lamy et Descloizeaux. — Forme cristalline des sulfates. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 313.
Lang (von). — Sulfate. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXVIII, 76.
— Séléniate. *Wien. Akad. Ber.* [2], LV, 415.
Œttinger. — Sulfate acide, séléniates. *On the combin. of thall.* Berlin, 1864, 26. — *Zeitsch. f. Chem.*, 1864, 440.
Schrœder. — Sulfate thalleux. *Deutsche Chem. Gesell.*, 1874, 676.
G. Werther. — Sulfates, hyposulfates, hyposulfites, séléniates. *Journ. f. prakt. Chem.*, XCII, 132.
E. Willm. — Sulfates doubles. *Bull. Soc. chim.*, 1864 [2], I, 241. — *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 52.
Zschiesche. — Sulfates doubles. *Journ. f. prakt. Chem.*, CVII, 98.

CHLORATE, PERCHLORATE, BROMATE, IODATE THALLEUX.

Crookes. — Chlorate. *Chem. News*, VIII, 195.
Œttinger. — Bromate, iodate. *On the combin. of thall.*, 1864, 20. — *Zeitsch. f. Chem.*, 1864, 440.
Rammelsberg. — Iodate. *Deutsche Chem. Ges.*, III, 361.
— Periodate. *Ann. de Pogg.*, CXLVI, 595.
Roscoe. — Perchlorate. *Journ. of Chem. Soc.* [2], IV, 504.

AZOTATES, PHOSPHATES, ARSÉNIATES THALLEUX.

Carstanjen. — Azotate. *Journ. f. prakt. Chem.*, CII, 65.
Descloizeaux et Lamy. — Formes cristallines du nitrate et des phosphates. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 318.
Ditte. — Nitrate acide. *Ann. de chim. et de phys.* [5], XVIII, 332.
Lamy. — Nitrate, phosphates. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVII, 409, et [4], V, 410.
Lang (von). — Nitrate. *Wien. Akad. Ber.*, LV, 416.
Miller. — Nitrate. *Proc. Roy. Soc.*, 1865. — *Philos. Mag.*, 1866 [4], XXXI, 153.
Œttinger. — Arséniates. *On the combin. of thall.*, 1864, 24. — *Zeitsch. f. Chem.*, 1864, 440.
Rammelsberg. — Nitrate. *Handb. der Kryst. Chem.*, 1881, I, 351.
— Phosphates. *Ann. de Pogg.*, N. F., XVI, 694.
— Hypophosphite. *Monatsber. Berl. Akad.*, 1872, 414.

H. Topsoe. — Platinonitrite de thallium. *Overs. K. Vidensk. Selsk. Forh.*, 1879.
E. Willm. — Arséniates. *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 58.

CARBONATES ET SILICATES THALLEUX.

Carstanjen. — Carbonate, bicarbonate. *Journ. f. prakt. Chem.*, CII, 65.
Descloizeaux et Lamy. — Carbonate cristallisé. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVII, 310.
Erdmann. — Carbonate. *Journ. f. prakt. Chem.*, XCI, 317.
Flemming. — Silicate. *Jenaer Zeitsch. f. Chem.*, IV, 38.
Fr. Kuhlmann. — Carbonate. *Bull. Soc. chim.* [2], I.
Lamy. — Carbonate. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LXVII, 407.
— Verre de thallium. *Bull. Soc. chim.* [2], V, 164.
Miller. — Carbonate cristallisé. *Roy. Soc. Proc.*, 1865. — *Philos. Mag.*, 1866 [4], XXXI, 155.
Streit. — Carbonate. *Journ. f. prakt. Chem.*, C, 191.
Werther. — Carbonate. *Loc. cit.*

SELS DE PEROXYDE DE THALLIUM.

Carstanjen. — Sels en général. *Journ. f. prakt. Chem.*, CII, 65.
Crookes. — Chlorate thallique. *Chem. News*, VIII, 195.
Hebberling. — Sels de peroxyde. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXIV, 11.
Rammelsberg. — Iodate, periodate, nitrate thallique. *Ann. de Pogg.*, 1872, CXLVI, 594.
— Phosphates thalliques. *Ann. de Pogg.*, N. F., XVI, 694.
Strecker. — Sels en général. Sulfates et nitrate thalliques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXV, 207.
E. Willm. — Sulfates, nitrate, phosphates, arséniates thalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], V, 68.

ADDITIONS (1).

SPECTRE D'ÉMISSION DU ZINC (*page* 128).

H. Becquerel a trouvé par la méthode des substances phosphorescentes que le spectre d'émission fourni par les vapeurs incandescentes du zinc comprend plusieurs bandes actives dans l'infra-rouge, dont les longueurs d'onde exprimées en $\mu/10000$ sont :

$$\lambda = 11250,$$
$$\lambda = 13060$$

(*Comptes rendus*, 1884, XCIX, 376).

ÉQUIVALENT DU ZINC (*page* 31).

J. Van der Plaats a mesuré l'hydrogène dégagé par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc chimiquement pur : ses expériences conduisent à prendre pour l'équivalent du zinc le nombre 32,59 (moyenne de trois expériences) (*Comptes rendus*, 1885, C, 55).

SULFATE DE ZINC DIAMMONIACAL (*page* 149).

G. André a obtenu par l'action du gaz ammoniac sur une solution froide ammoniacale de sulfate zincique des cristaux ayant comme formule :

$$ZnO,SO^3,2\,AzH^3,3\,HO.$$

Ce sont des aiguilles feutrées ou des cristaux tabulaires, peut-être identiques avec le sulfate à 4 HO de Kane (*Comptes rendus*, 1885, C, 241).

L'auteur signale une particularité digne d'intérêt : dans certaines conditions, qu'il précise, la liqueur aqueuse se présente en deux couches non miscibles par l'agitation. Une élévation de température rétablit l'homogénéité. Ce fait n'a rien d'anormal et se rattache aux conditions générales de solubilité des liquides (voy. la note de H. Le Châtelier, *Comptes rendus*, 1885, C, 441).

(1) Travaux publiés depuis le commencement de l'impression du fascicule, et additions.

AZOTATE NEUTRE DE ZINC AMMONIACAL (*page* 175).

$3(ZnO,AzO^5,2AzH^3),2HO.$

On fait passer un courant de gaz ammoniac dans une solution d'azotate de zinc, jusqu'à redissolution du précipité. La liqueur, évaporée lentement, donne par refroidissement des cristaux déliquescents de nitrate de zinc ammoniacal.

	Calculé.	Trouvé.
	—	—
AzO^5.............	39,82	40,14
Zn..............	24,17	24,16
AzH^3............	26,01	25,27

Le sel très déliquescent dégage de l'ammoniaque à l'air. Il fond aisément en se détruisant. Très soluble dans un peu d'eau, il est détruit par un excès de ce liquide, avec précipitation d'oxyde de zinc (G. André, *Comptes rendus*, 1885, C, 639).

AZOTATE BASIQUE DE ZINC AMMONIACAL (*page* 176).

$13ZnO,3AzO^5,2AzH^3,18HO.$

On fait digérer à chaud pendant une heure, un excès d'oxyde de zinc avec une solution de nitrate d'ammoniaque dans son poids d'eau. La liqueur filtrée donne par refroidissement quelques cristaux hémisphériques formés de lamelles rayonnées. Ils sont inaltérables à l'air, insolubles dans l'eau froide, détruits par l'eau chaude avec production d'oxyde de zinc (G. André, *Comptes rendus*, 1885, C, 640).

HYPOPHOSPHITE DE ZINC (*page* 191).

D'après Rammelsberg (*Monatsber. Akad. Berl.*, 1872, 434), l'hypophosphite calciné donne de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable : il reste un résidu de phosphate mêlé d'un peu de phosphore rouge. La réaction est :

$$5(ZnO,PhO^3H^2) = 5ZnO,3PhO^5 + 2PhH^3 + 4H.$$

TABLE DES MATIÈRES

ZINC

CADMIUM

THALLIUM

ADDITIONS



FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

BOURLOTON. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.